



**HIDROPIRÓLISIS, CINÉTICA Y CARACTERIZACIÓN DE ACEITES  
ORIGINALES DE LA FORMACIÓN CHIPAQUE EN EL PIEDEMONTE LLANERO**

**VLADIMIR ORLANDO BLANCO VELANDIA**

**CLAUDIA JULIANA OREJUELA PARRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS-ESCUELA DE GEOLOGÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS-ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2004**



Hidropirólisis, Cinética y Caracterización de aceites originales  
de la Formación Chipaque en el Piedemonte Llanero



---

**HIDROPIRÓLISIS, CINÉTICA Y CARACTERIZACIÓN DE ACEITES  
ORIGINALES DE LA FORMACIÓN CHIPAQUE EN EL PIEDEMONTE LLANERO**

**VLADIMIR ORLANDO BLANCO VELANDIA**  
Proyecto de grado para optar al título de  
Geólogo.

**CLAUDIA JULIANA OREJUELA PARRA**  
Proyecto de grado para optar al título de  
Química.

Directores  
**GUILLERMO GONZÁLEZ**  
**RICARDO MIER**  
**DIEGO GARCÍA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**  
**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS-ESCUELA DE GEOLOGÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS-ESCUELA DE QUÍMICA**  
**BUCARAMANGA**  
**2004**

---



## ***Dedicatoria***

*A Dios,*

*a mis Padres María Cecilia y Orlando,*

*a mis hermanas Martha, Yolima y Katherine,*

*a mis sobrinos Alejandro, Catalina, Valeria y Santiago y a Johanna Cortés.*

*Todos ellos representan mi fé, mi orgullo, el amor y la fortaleza para triunfar.*

***Vladimir O. Blanco Velandia***

---



### ***Dedicatoria***

*A aquellos, que de alguna manera me ayudaron a la realización de esta meta,  
especialmente a mis padres y hermanos,  
a mis sobrinas Sofi y Lina,  
a Hugo y Fabian, por su apoyo, colaboración, amor y paciencia.*

***Claudia J. Orejuela Parra***

---



## AGRADECIMIENTOS

Expresamos sinceros agradecimientos a Diego García, Ricardo Mier, Guillermo González por dirigir el presente trabajo y contribuir en gran medida a nuestra formación.

A los investigadores del Instituto Colombiano del Petróleo Aidaly Bonnet, Antonio Rangel, Luis miguel Bernardo y todos aquellos que aportaron un grano de arena en la realización de este proyecto.

A Pedro Parra y Mauricio Pinzón de la compañía Gems Ltda., por su valiosa colaboración.

A la Universidad Industrial de Santander y al Instituto Colombiano del Petróleo por el soporte humano, técnico y económico brindados.

A nuestras familias por la paciencia, apoyo incondicional y sobre todo, por creer en nosotros.

---



## TABLA DE CONTENIDO

<b>Figura 44.</b>	Correlación aceite – crudo con base en los parámetros Pr/Ph y Pr/n- C <sub>17</sub> .	132
<b>Figura 45.</b>	Tasa de transformación (fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	134
<b>Figura 46.</b>	Volumen de hidrocarburos expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	134
<b>Figura 47.</b>	Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	135
<b>Figura 48.</b>	Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	135
<b>Figura 49.</b>	Tasa de transformación (Fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	136
<b>Figura 50.</b>	Volumen de aceite expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	137
<b>Figura 51.</b>	Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	137
<b>Figura 52.</b>	Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	138

---



---

5.6	TRABAJO DE CAMPO	37
5.6.1	Descripción de la sección estratigráfica	38
5.6.2	Formación Chipaque en la sección Guina	40
5.6.3	Formación La Luna en la sección Guina	44
5.6.4	Ambiente	46
5.6.5	Comportamiento termal de la Formación Chipaque en la sección Guina y otros sectores de la Cordillera Oriental	46
<b>6.</b>	<b>MARCO TEÓRICO</b>	<b>51</b>
6.1	MODELOS CINÉTICOS DE GENERACIÓN DE PETRÓLEO	51
6.1.1	Determinación de los parámetros cinéticos del kerógeno	55
6.1.2	Comportamiento cinético de los kerógenos clásicos y la variabilidad de las rocas madres.	58
6.2	CARACTERIZACIÓN DE CRUDO	62
6.2.1	Composición del crudo	62
6.3	CORRELACIÓN ROCA – ACEITE Y ACEITE – ACEITE	63
6.4	BIOMARCADORES	65
6.4.1	Isoprenoides acíclicos	65
<b>7.</b>	<b>TÉCNICAS INSTRUMENTALES</b>	<b>69</b>
7.1	HIDROPIRÓLISIS	69
7.1.1	Reactor de hidropirólisis	70
7.2	PIRÓLISIS ROCK-EVAL	71
7.2.1	Determinación de carbono orgánico	74
7.2.2	Evaluación del potencial genético y determinación de Tmax	74
7.2.3	Caracterización del kerógeno mediante los índices de hidrógeno (HI) y oxígeno (OI)	75
7.3	CROMATOGRAFÍA EN ANÁLISIS DE BIOMARCADORES	76
7.3.1	Cromatografía líquida en columna abierta.	76
7.3.2	Análisis de marcadores biológicos presentes en crudos	76
7.3.3	Análisis de biomarcadores usando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.	77

---



<b>8.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	79
8.1	EVALUACIÓN DE MUESTRAS DE CAMPO	79
8.2	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS	80
8.2.1	Determinación de los parámetros cinéticos empleando pirólisis Rock Eval	80
8.2.2	Determinación de los parámetros cinéticos a partir de los productos de hidropirólisis	82
8.3	METODOLOGIA EMPLEADA EN LA OBTENCIÓN ARTIFICIAL DE HIDROCARBUROS.	82
8.3.1	Preparación de la muestra	82
8.3.2	Volumen de agua	83
8.3.3	Condiciones de operación del reactor de hidropirólisis	84
8.3.4	Recuperación de los productos gaseosos	85
8.3.5	Recuperación de crudo	85
8.3.6	Recuperación de la roca pirolizada	85
8.3.7	Recuperación de bitumen	86
8.4	CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS	87
8.4.1	Cromatografía líquida	87
8.4.2	Condiciones de análisis en el análisis de isoprenoides acíclicos (Pr y Ph) por cromatografía de gases	88
8.4.3	Evaluación de las reproducibilidades de los $t_R$ y altura de los picos cromatográficos en las muestras de aceite y bitumen	89
<b>9.</b>	<b>EVALUACIÓN DE LA ROCA GENERADORA</b>	90
9.1	EVALUACIÓN GEOQUÍMICA DE LA SECCIÓN GUINA	90
9.2	MUESTRA G3M8	94
9.2.1	Cantidad de materia orgánica	94
9.2.2	Calidad de la materia orgánica	94
9.2.3	Madurez de la materia orgánica	95
9.2.4	Cinética de la materia orgánica	100
9.2.5	Análisis composicional de la muestra G3M8	103

---



<b>10.</b>	<b>PRODUCTOS DE LA HIDROPIRÓLISIS</b>	105
10.1	DEGRADACIÓN TERMAL DEL KERÓGENO MEDIANTE HIDROPIRÓLISIS	105
10.2	FASES ORGÁNICAS GENERADAS	110
10.2.1	Generación de bitumen	112
10.2.2	Generación de aceite	113
10.2.3	Generación de gas	114
10.3	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE LA CANTIDAD DE ACEITE EXPULADO	115
<b>11.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES ORGÁNICAS GENERADAS</b>	117
11.1	CARACTERIZACIÓN DEL GAS GENERADO	117
11.2	CARACTERIZACIÓN DE ACEITE Y BITUMEN	119
11.2.1	Cromatografía líquida	119
11.2.2	Análisis de isoprenoides acíclicos (Pr y Ph) por cromatografía de gases	123
11.3	CORRELACIÓN ACEITE – ROCA	126
11.4	CORRELACIÓN ACEITE – ACEITE	130
<b>12.</b>	<b>RESULTADOS COMPARATIVOS DE LA CINÉTICA EXPERIMENTAL</b>	133
12.1	CINÉTICA ROCK EVAL	133
12.2	CINÉTICA HIDROPIRÓLISIS	136
<b>13.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	142
<b>14.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	145
<b>15.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	146

---



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 44.</b>	Correlación aceite – crudo con base en los parámetros Pr/Ph y Pr/n- C <sub>17</sub> .	132
<b>Figura 45.</b>	Tasa de transformación (fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	134
<b>Figura 46.</b>	Volumen de hidrocarburos expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	134
<b>Figura 47.</b>	Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	135
<b>Figura 48.</b>	Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	135
<b>Figura 49.</b>	Tasa de transformación (Fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	136
<b>Figura 50.</b>	Volumen de aceite expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	137
<b>Figura 51.</b>	Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	137
<b>Figura 52.</b>	Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).	138

---



- Figura 9.** Relación entre el índice de hidrógeno y la Tmax de la pirólisis Rock Eval en 60 muestras de la Formación Chipaque. 32
- Figura 10.** Diagrama tipo Van Krevelen para 60 muestras de la Formación Chipaque mostrando el tipo de kerógeno y las muestras que representan rocas generadoras de hidrocarburos. 33
- Figura 11.** Diagrama de S2 Vs TOC mostrando el potencial generador de las muestras inmaduras al oeste del bloque Paz de Río (Páramo de Guina) y el agotamiento de hidrocarburos en S2 en el resto del área caracterizada. 33
- Figura 12.** Localización de la Sección Guina. 35
- Figura 13.** Madurez termal de la materia orgánica de la Formación Chipaque (Cenomaniano-Coniaciano) en la zona caracterizada. 36
- Figura 14.** Columna estratigráfica Sección Guina ESC: 1 : 500. 39
- Figura 15.** Línea sísmica T-93-1000. Sabana de Bogotá - Cuenca Cordillera Oriental, mostrando la variabilidad en la madurez termal de la Formación Chipaque (Tomado de Linares, 1999). 48
- Figura 16.** Esquema del modelo cinético de la conversión del kerógeno en petróleo. 54
- Figura 17.** Distribución de energías de activación de los kerógenos clásicos. Cada energía corresponde a una pseudo-reacción del proceso de conversión del kerógeno, la cual posee una fracción del potencial generador de la roca, expresado como índice de hidrógeno. 61
-



<b>Figura 18.</b>	a. Unidad de isopreno; b. Estructura formada por unidades de isopreno enlazadas cabeza-cola; c. Estructura formada por unidades de isopreno enlazadas cabeza-cabeza.; d. Estructura formada por unidades de isopreno enlazadas cola-cola.	66
<b>Figura 19.</b>	Reacciones propuestas en la formación del pristano y fitano.	67
<b>Figura 20.</b>	Esquema de los hornos empleados por el Rock-Eval en el análisis de roca generadora y sus respectivos analizadores.	73
<b>Figura 21.</b>	Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases acoplado aun espectrómetro de masas.	78
<b>Figura 22.</b>	Evaluación geoquímica de 40 muestras de la Formación Chipaque, recolectadas en la fase de campo. Sección Guina (Tutaza-Boyacá).	92
<b>Figura 23.</b>	Ilustración del potencial generador, tipo de kerógeno (tipo II/III predominantemente) y madurez de la Formación Chipaque en la sección Guina (Tutazá-Boyacá).	93
<b>Figura 24.</b>	Histograma de reflectancia de la vitrinita para la muestra G3M8.	98
<b>Figura 25.</b>	Distribución de energías de activación en la muestra G3M8 de la Formación Chipaque (A = factor de frecuencia).	101
<b>Figura 26.</b>	Tasas de generación de hidrocarburos en la muestra G3M8. Cada curva corresponde a una tasa de calentamiento programada.	102
<b>Figura 27.</b>	Composición general BULK (%) de la muestra G3M8 de la Formación Chipaque.	104

---



- Figura 40.** Cromatogramas de la fracción saturada en los aceites y extractos obtenidos por hidropirólisis en el rango de madurez estudiado. 125
- Figura 41.** Variación de la relación Pr / Ph, en aceites y extractos obtenidos por hidropirólisis, en el intervalo de madurez termal entre 430 a 456°C Tmax. 128
- Figura 42.** Variación de la relación Pr/n-C17 en muestras de aceites y extractos recuperados en la hidropirólisis, en el intervalo de madurez termal entre 430 a 456°C Tmax. 129
- Figura 43.** Variación del parámetro Pr/Ph para los aceites generados mediante hidropirólisis y los crudos de los pozos Caño Limón, La Yuca, Barquereña, Trinidad y La Gloria. 131
- Figura 44.** Correlación aceite – crudo con base en los parámetros Pr/Ph y Pr/n-C<sub>17</sub> . 132
- Figura 45.** Tasa de transformación (fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 134
- Figura 46.** Volumen de hidrocarburos expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 134
- Figura 47.** Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 135
- Figura 48.** Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 135
-



- Figura 37.** Composición porcentual de las fases orgánicas generadas (aceite y bitumen) en el rango de temperaturas 260 – 350°C. A. Distribución de las fracciones en las muestras de bitumen, B. Distribución de las fracciones en las muestras de aceite, C. Distribución de las fracciones en los productos totales (aceite+bitumen). 120
- Figura 38.** Ilustración de la distribución fraccional mediante diagramas ternarios, de los productos (bitumen y aceite) recuperados de los experimentos de hidropirólisis. En el diagrama A, la convención de color azul representa la composición del bitumen extraído de la roca original. 122
- Figura 39.** Cromatograma de gases de la muestra de roca inmadura. 124
- Figura 40.** Cromatogramas de la fracción saturada en los aceites y extractos obtenidos por hidropirólisis en el rango de madurez estudiado. 125
- Figura 41.** Variación de la relación Pr / Ph, en aceites y extractos obtenidos por hidropirólisis, en el intervalo de madurez termal entre 430 a 456°C Tmax. 128
- Figura 42.** Variación de la relación Pr/n-C17 en muestras de aceites y extractos recuperados en la hidropirólisis, en el intervalo de madurez termal entre 430 a 456°C Tmax. 129
- Figura 43.** Variación del parámetro Pr/Ph para los aceites generados mediante hidropirólisis y los crudos de los pozos Caño Limón, La Yuca, Barquereña, Trinidad y La Gloria. 131
- Figura 44.** Correlación aceite – crudo con base en los parámetros Pr/Ph y Pr/n-C<sub>17</sub>. 132
- Figura 45.** Tasa de transformación (fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 134
-



- Figura 46.** Volumen de hidrocarburos expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 134
- Figura 47.** Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 135
- Figura 48.** Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 135
- Figura 49.** Tasa de transformación (Fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 136
- Figura 50.** Volumen de aceite expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 137
- Figura 51.** Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 137
- Figura 52.** Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental). 138
-



## LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	<b>Pag.</b>
<b>Fotografía 1.</b> Formación Chipaque en el sector de Guina – Boyacá.	40
<b>Fotografía 2.</b> Estilo de la laminación hacia el tope de la sección.	41
<b>Fotografía 3.</b> Estilo de la laminación hacia la base de la sección.	41
<b>Fotografía 4.</b> Vestigios de azufre en arcillolitas negras.	42
<b>Fotografía 5.</b> Venillas rellenas con hidrocarburos pesados Fm. Chipaque.	43
<b>Fotografía 6.</b> Concreciones (nódulos) hacia la base de la sección.	43
<b>Fotografía 7.</b> Nivel arcilloso con contenido fósil dentro de la sección.	44
<b>Fotografía 8.</b> Montaje del reactor Parr series 422.	70
<b>Fotografía 9.</b> Configuración interna del Rock-Eval 6.	72
<b>Fotografía 10.</b> Fotografía del reactor que muestra la válvula de toma de muestra, sensores de presión y temperatura.	83
<b>Fotografía 11.</b> Fotografía del montaje de la extracción soxhlet empleado en la recuperación del bitumen de la roca pirolizada.	86

---



---

<b>Fotografía 12.</b>	Materia orgánica amorfa (99.5% composición del kerógeno en la muestra G3M8).	97
<b>Fotografía 13/14.</b>	Granos de Psilatriteles recobrados en la muestra G3M8, los cuales evidencian el bajo grado de madurez termal de la materia orgánica (Jaramillo en comunicación escrita,2004).	100

---



## LISTA DE TABLAS

	<b>Pag.</b>
<b>Tabla 1.</b> Unidades terciarias y cretáceas que afloran en el sector de Paz de Río y su correlación con la estratigrafía del Piedemonte Llanero según Caro et al., 2004.	15
<b>Tabla 2.</b> Parámetros geoquímicos que describen el potencial petrolífero ( <i>cantidad</i> ) de una roca generadora según Peters y Cassa (1994).	24
<b>Tabla 3.</b> Parámetros geoquímicos que describen el tipo de kerógeno ( <i>calidad</i> ) y el tipo de producto expulsado. según Peters y Cassa (1994).	26
<b>Tabla 4.</b> Parámetros geoquímicos que describen el nivel de madurez termal según Peters y Cassa, 1994.	28
<b>Tabla 5.</b> Aspectos generales de la sección Guina (coordenadas con origen Bogotá).	38
<b>Tabla 6.</b> Valores de referencia para la descripción de las capas (Campbell 1967).	38
<b>Tabla 7.</b> Volúmenes de líquidos y presiones de vapor para el agua en un recipiente cerrado a elevadas temperaturas.	71
<b>Tabla 8.</b> Especificación de los parámetros geoquímicos a partir de la pirólisis Rock- Eval 6.	75
<b>Tabla 9.</b> Características de los programas de análisis por el método Bulk Rock.	80

---



<b>Tabla 10.</b>	Parámetros indicadores del tipo de kerógeno en la muestra inmadura G3M8 de la Formación Chipaque.	95
<b>Tabla 11.</b>	Análisis Visual del kerógeno en la muestra G3M8 Formación Chipaque.	97
<b>Tabla 12.</b>	Resultados de pirólisis Rock Eval y TOC de la roca original y los residuos sólidos de cada experimento de hidropirólisis.	107
<b>Tabla 13.</b>	Condiciones experimentales y fases orgánicas (bitumen y aceite) cuantificadas (mg de producto / g roca).	111
<b>Tabla 14.</b>	Datos de hidropirólisis empleados para obtener la gráfica de Arrhenius.	115
<b>Tabla 15.</b>	Composición porcentual de las fracciones en las muestras de bitumen y crudo en el intervalo de temperatura estudiado.	119
<b>Tabla 16.</b>	Valores de los parámetros Pr/Ph, Pr/n-C17 y Ph/n-C18 dentro del intervalo de madurez de 430 a 456°C T <sub>max</sub> , para las muestras de aceite y bitumen recuperadas en la hidropirólisis.	127

---



**TITULO: HIDROPIROLISIS, CINÉTICA Y CARACTERIZACIÓN DE ACEITES ORIGINALES DE LA FORMACIÓN CHIPAQUE EN EL PIEDEMONTE LLANERO\***

**AUTORES: VLADIMIR ORLANDO BLANCO VELANDIA\*\*  
CLAUDIA JULIANA OREJUELA PARRA\*\*\***

**PALABRAS CLAVES: HIDROPIRÓLISIS, CINÉTICA, CARACTERIZACIÓN, CORRELACIÓN GEOQUÍMICA, BIOMARCADORES, PRISTANO, FITANO.**

**RESUMEN**

La hidropirólisis fue empleada como técnica de laboratorio para simular la transformación termal de la materia orgánica en una muestra de roca fuente termalmente inmadura de la Formación Chipaque (Cretáceo Superior - cuenca Cordillera Oriental Colombiana). Los experimentos de hidropirólisis se llevaron a cabo durante 72 horas continuas bajo condiciones isotermales en el rango de 260 a 350 °C y de 3 a 17 Mpa (594-2270 psi) de presión en una atmósfera de helio. Los productos obtenidos (roca pirolizada, aceite y gas) en cada experimento fueron recuperados, cuantificados y caracterizados, permitiendo determinar la evolución termal del kerógeno remanente, los parámetros cinéticos, la composición fraccional (saturados, aromáticos, resinas + asfaltenos), algunas propiedades geoquímicas de los aceites generados y expulsados en el rango de maduración investigado y el grado de afinidad genética con aceites explotados en la cuenca Llanos Orientales.

Las etapas de maduración observadas en los residuos sólidos con el incremento de la temperatura experimental fueron analizadas mediante pirólisis Rock-Eval y petrografía orgánica, mostrando un incremento progresivo en el parámetro de madurez Tmax, de 430°C en la muestra original, hasta 456°C en la corrida a mayor temperatura experimental (350°C/72h). La cinética de generación para el crudo, ha sido calculada asumiendo la degradación del kerógeno como el resultado de una serie de reacciones simultáneas e independientes de primer orden. Los parámetros de Arrhenius para dichas reacciones han sido evaluados mediante hidropirólisis a partir de las cantidades de aceite y bitumen obtenidos y pirólisis Rock-Eval, de la cual fue obtenida una distribución de energías de activación muy similar a la que se presenta en un kerógeno tipo III.

La fracción de saturados en cada aceite generado experimentalmente, fue analizada mediante cromatografía de gases observando el comportamiento de los isoprenoides regulares pristano, fitano (Pr, Ph) y los n-hidrocarburos (n-C<sub>17</sub>, n-C<sub>18</sub>). Las relaciones Pr/Ph y Pr/n-C<sub>17</sub> se emplearon como indicadores de ambiente de deposición (condiciones óxicas) y madurez, mientras que la relación Ph/n-C<sub>18</sub> solo es utilizada como indicador de madurez. Con base en estos parámetros se puede sugerir un ambiente de depositación bajo condiciones anóxicas para la muestra analizada, un incremento en la relación Pr/Ph y disminución de las relaciones Ph/n-C<sub>18</sub>, Pr/n-C<sub>17</sub> con el aumento en el grado de madurez.

\* Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Geología, Ricardo Mier.

\*\*\*Facultad de Ciencias, Química, Guillermo González.



**TITLE: HYDROUS PYROLYSIS, KINETICS AND CHARACTERIZATION OF ORIGINAL OILS OF THE CHIPAQUE FORMATION IN THE LLANOS FOOTHILLS**

**AUTHORS: VLADIMIR ORLANDO BLANCO VELANDIA\*\*  
CLAUDIA JULIANA OREJUELA PARRA\*\*\***

**KEY WORDS: HYDROUS PYROLYSIS, KINETICS, CHARACTERIZATION, GEOCHEMICAL CORRELATIONS, BIOMARKERS, PRYSTANE, PHYTANE.**

**ABSTRACT**

Hydrous pyrolysis was used as laboratory technique to simulate the thermal transformation of organic matter on a immature source rock sample from the Chipaque Formation (Upper Cretaceous - Eastern Cordillera Basin, Colombia). Hydrous pyrolysis experiments were continuously carried out during 72 hours under isothermal conditions, ranging from 260 to 350 °C and under a helium atmosphere. The pressure was between 3 and 17 Mpa (594-2270 psi). Products (pyrolyzed rock, oil and gas) were recovered, quantified and characterized in each experiment, allowing to determine the thermal evolution of remaining kerogen, the kinetic parameters, fractional composition, geochemical properties of the generated and expelled oils as well as degree of genetic affinity with natural crude oils produced in the near Eastern Llanos Basin.

The thermal maturity increase was assessed by means of Rock Eval pyrolysis and organic petrography, showing a progressive increase of the  $T_{max}$  from 430°C in the raw sample to 456°C in the sample coming from the hottest experimental conditions (350°C/72h). The kinetics of oil generation has been calculated by assuming the kerogen degradation as a result of a series of simultaneous and independent first-order reactions. The Arrhenius parameters for such reactions was calculated using the amounts of recuperated bitumen and oil from the hydrous pyrolysis. A distribution of the activation energies, similar to Type III kerogen, was established with Rock Eval Pyrolysis.

The saturates fractions were analyzed by gas chromatography. The Pr/Ph and Pr/nC<sub>17</sub> ratios were used as paleoenvironmental and maturity indicators (oxic conditions) while the Ph/nC<sub>18</sub> ratio was only used as a maturity parameter.

It is suggested that the sampled rock was accumulated under anoxic conditions.

Finally, it was shown that higher thermal stages are followed by increase in the Pr/Ph ratio and lower values of Ph/nC<sub>18</sub>, Ph/n-C<sub>17</sub> ratios.

\* Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Geología, Ricardo Mier.

\*\*\*Facultad de Ciencias, Química, Guillermo González.



## 1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo fue realizado en el marco del proyecto institucional: “*FLUJO REGIONAL DE FLUIDOS SOBRE LA DIAGÉNESIS DE RESERVORIOS Y MIGRACIÓN DE HIDROCARBUROS*”, como parte del convenio de cooperación tecnológica entre el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y la Universidad Industrial de Santander, el cual busca contribuir a la reducción del riesgo exploratorio en áreas geológicamente complejas, proporcionando información que conduzca, con la ayuda de otras herramientas, a definir temporal y espacialmente, las zonas y/o estructuras con acumulaciones comerciales de hidrocarburos en el Piedemonte Llanero y la cuenca Llanos Orientales.

Con el desarrollo de este proyecto se responde a la necesidad de buscar elementos de correlación genética entre los aceites producidos en el área del Piedemonte Llanero y la roca generadora de la Formación Chipaque, así como entre los hidrocarburos generados artificialmente en el laboratorio y los producidos en el campo, permitiendo establecer así, el efecto que ejercen los procesos de alteración sobre la composición original de los hidrocarburos.

La correlación geoquímica que permitió establecer el grado de afinidad entre los aceites analizados se realizó con base en parámetros índices del ambiente depositacional de la materia orgánica, utilizando para ello técnicas como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.



Adicionalmente, la determinación de los parámetros cinéticos del kerógeno se realizó con el fin de contribuir a evaluar cuantitativamente el potencial hidrocarburífero de la Formación Chipaque, como una función del tiempo.

Lo cual puede ser eventualmente aplicado para la comprensión del sistema petrolífero de las cuencas, Piedemonte Llanero y Llanos Orientales.

Los aceites de la Formación Chipaque, fueron generados artificialmente en diez experimentos de hidropirólisis sobre una muestra termalmente inmadura, colectada en la región de Tutazá (Boyacá-Cuenca Cordillera Oriental).

La recuperación y caracterización de estos aceites expulsados desde la roca madre de la Formación Chipaque a diversos grados de madurez termal, permitieron establecer su grado de afinidad con algunos aceites crudos naturalmente producidos en campos de la cuenca Llanos Orientales.



## 2. OBJETIVOS

### OBJETIVOS GENERALES

- Buscar parámetros que permitan establecer la afinidad genética entre aceites de yacimientos en el Piedemonte y/o la cuenca Llanos Orientales y los aceites expulsados de la Formación Chipaque.
- Determinar los parámetros cinéticos del kerógeno en la roca generadora de la Formación Chipaque.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar hidropirólisis a una muestra de la Formación Chipaque como medio artificial para la generación y expulsión de hidrocarburos (aceite y gas) en el laboratorio.
- Analizar los productos recuperados en cada hidropirólisis en función de la temperatura de reacción.
- Determinar los parámetros cinéticos de la materia orgánica en la Formación Chipaque usando Rock-Eval 6.



- Determinar el ambiente depositacional de la materia orgánica con base en relaciones de biomarcadores indicadores de condiciones paleoambientales y correlacionar la roca generadora analizada con el crudo producido en un campo de la cuenca Llanos Orientales.



### 3. METODOLOGÍA

#### ***Etapa 1: Revisión bibliográfica.***

- Información sobre trabajos realizados anteriormente. Estado del arte.
- Recopilación de datos geoquímicos, en el área del Piedemonte Llanero y la Cordillera Oriental. Se realizó con el fin de observar la tendencia de la madurez en las posibles rocas generadoras en el área.
- Documentación técnica de los equipos a emplear. Esta etapa consistió en el estudio y comprensión del funcionamiento y operación de los equipos que se emplearon durante el desarrollo del trabajo (reactor de hidropirólisis, Rock-Eval 6, LECO, rotavapor)..
- Prueba preliminar con muestras de la Litoteca Nacional (ICP). La cual fue realizada para observar el funcionamiento del reactor de hidropirólisis y para crear el esquema del procedimiento experimental.

#### ***Etapa 2: Elaboración del mapa de madurez termal.***

- Recopilación de datos geoquímicos de la Formación Chipaque, considerando baja madurez termal ( $T_{\text{máx}} \leq 435^{\circ}\text{C}$  y/o  $R_o \leq 0.6\%$ ), excelente cantidad de materia orgánica ( $\text{TOC} > 4\%$ ) y con una calidad de la materia orgánica representada por el parámetro HI,  $> 300$ . Este procedimiento se realizó por



medio del software INFOLOGIC<sup>®</sup> (Infoview) y recursos bibliográficos disponibles en el Centro de Información Técnica (CIT) y Panagon; el objetivo en esta etapa consistió en elegir una sección estratigráfica de la Formación Chipaque que cumpliera con los estándares geoquímicos mencionados.

- Caracterización Geoquímica de la Formación Chipaque en la zona axial y flanco oriental de la Cordillera Oriental colombiana con base en los datos obtenidos previamente.
- Ilustración de la madurez termal de la Formación Chipaque en el área caracterizada (**Figura 13**)

#### ***Etapa 3: Fase de campo.***

- Muestreo, medición y descripción de una sección estratigráfica de la Formación Chipaque .

#### ***Etapa 4: Procedimiento experimental.***

Una vez cumplida la fase de campo, se desarrolló la fase experimental en el laboratorio de geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), donde se contó con los materiales, reactivos y los equipos necesarios.

- Pirólisis Rock-Eval y determinación de TOC a cada una de las muestras recolectadas en campo. El objetivo de estos análisis consistió en seleccionar una muestra inmadura ( $T_{max} \leq 435^{\circ}\text{C}$ ) y con el mejor potencial de generación de hidrocarburos para llevar a cabo la hidropirólisis.



- Determinación de los parámetros cinéticos del kerógeno mediante pirólisis Rock-Eval y el programa de optimización numérica OPTKIN<sup>®</sup> (Beicip-Franlab, 1997).
- Hidropirólisis de la roca generadora seleccionada durante 72 horas a condiciones isotermales (entre 250°C y 350°C).
- Muestreo de la fase gaseosa generada al final de cada experimento (temperatura de muestreo: 50 °C aproximadamente) y posterior análisis mediante cromatografía gaseosa.
- Separación de los demás productos de la hidropirólisis (aceite expulsado y roca pirolizada).
- Extracción del bitumen retenido en la roca pirolizada.
- Separación de las fracciones (saturados, aromáticos y resinas + asfaltenos) que conforman en el aceite expulsado y bitumen extraído, empleando cromatografía líquida en columna abierta.
- Determinación de los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia) con base en los productos obtenidos en la hidropirólisis.
- Análisis de biomarcadores pertenecientes a la fracción de saturados del aceite y el bitumen, empleando cromatografía de gases y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.



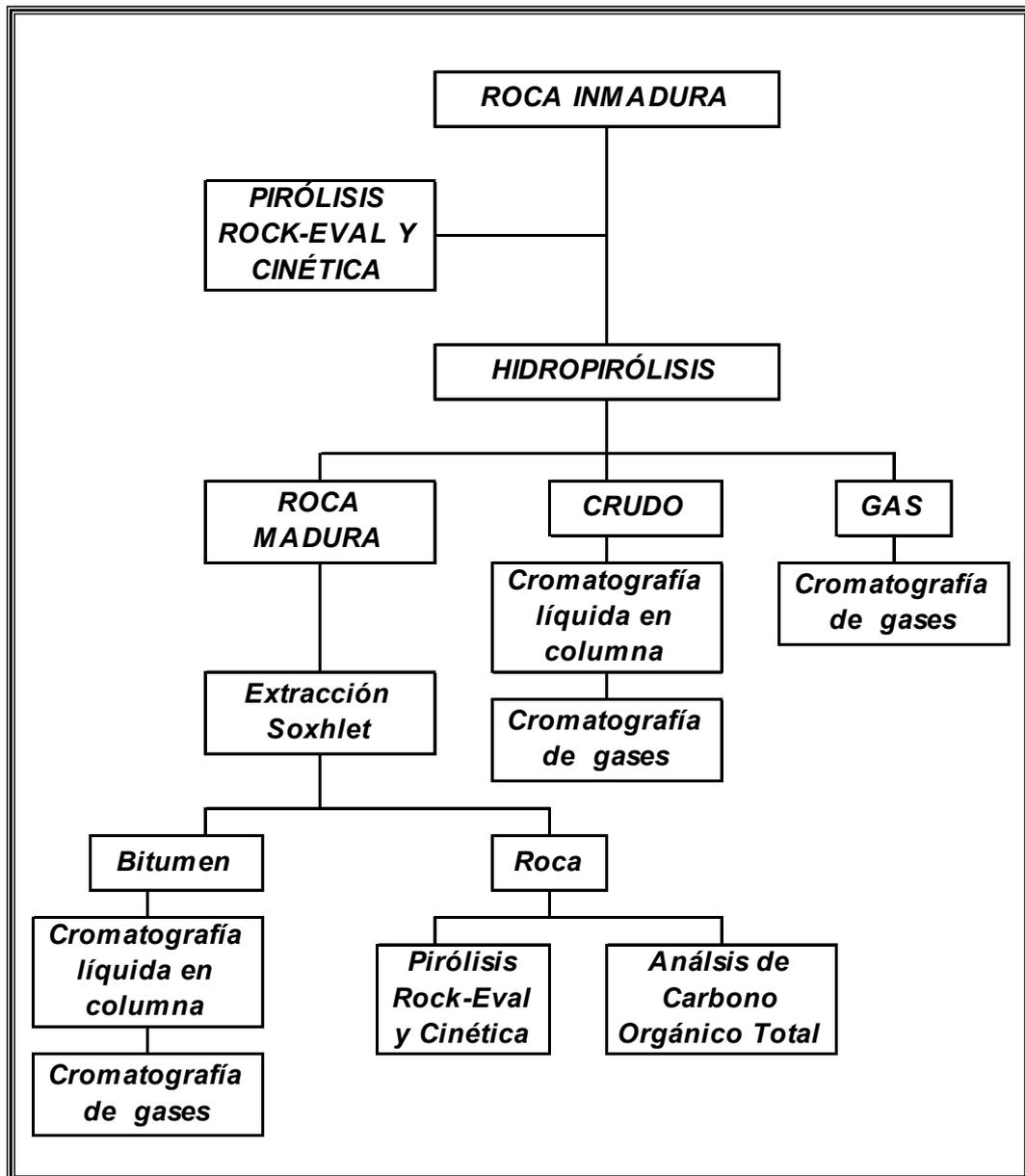
- Pirólisis Rock-Eval y determinación de TOC (carbono orgánico total) a los residuos sólidos de cada experimento, con el fin de monitorear la transformación del kerógeno como una función de la temperatura experimental.

***Etapa 5: Análisis de resultados y conclusiones.***

- Implicaciones de los parámetros cinéticos obtenidos.
- Caracterización de las fases orgánicas generadas en la hidropirólisis.
- Interpretación de resultados.
- Correlación aceite-roca madre y aceite-aceite mediante relaciones de biomarcadores.



Figura1. Diagrama del procedimiento experimental.





#### 4. ANTECEDENTES

Durante las últimas tres décadas, la simulación experimental del proceso de maduración termal en las rocas generadoras ha representado un importante tópico de investigación en la geoquímica del petróleo, es así como varias técnicas de simulación han sido implementadas, entre ellas: la pirólisis anhidra (Monthieux et al., 1985; Ungerer y Pelet, 1987; Lu y Kaplan, 1990) y la hidropirólisis (Lewan et al., 1979; Lewan, 1985; Comet et al., 1986), las cuales han sido realizadas bajo condiciones isotermales y no-isotermales, bajo presión confinada (sellado) y no confinada (en un medio “purgado” por un gas inerte) y en contenedores fabricados de diversos materiales (Sílice, Oro y Acero). Entre estas opciones, los experimentos de hidropirólisis bajo condiciones confinadas, han llamado fuertemente la atención ya que estos, simulan con una mayor precisión las condiciones del subsuelo a las cuales tienen lugar los procesos de diagénesis y catagénesis de las rocas generadoras (Yin et., al.).

En 1979, Lewan y otros, reportaron que un aceite pirolizado cuya composición era similar al petróleo “natural” fue generado y expulsado desde un shale inmaduro de la Formación Woodford (devónico superior - missisipiano inferior, Oklahoma U. S. A) empleando hidropirólisis a temperaturas subcríticas. A partir de ese momento, la hidropirólisis ha sido empleada por diversos investigadores alrededor del mundo (Yin et., al. en la cuenca Gippsland – Australia; Lewan, 1985 en las formaciones Phosphoria (Montana – U.S.A) y Woodford (Oklahoma - U.S.A); Tanja et al., 1989 en un oil shale de la Formación Kimmeridge – Inglaterra; Castelli et al., 1990 en una roca madre del norte de Italia; Burnham et al., 1992 en la cuenca de Maracaibo – Venezuela; Sweeney et al., 1995 en la cuenca de



Maracaibo – Venezuela; Ruble et al, 2001 en la cuenca Uinta – U.S.A; Franco et al., 2002 en un oil Shale de la Formación Iratí - Brasil) como mecanismo para simular acertadamente, los procesos de generación y expulsión de hidrocarburos y conseguir así, evaluar las propiedades de los productos recuperados en función de la madurez termal de la materia orgánica para fines de correlación (aceite – aceite; aceite – roca madre) y aplicación a observaciones geológicas.

Adicionalmente, las técnicas de pirólisis (seca y en presencia de agua) han permitido obtener los parámetros cinéticos para la generación de aceite, los cuales son posteriormente usados como datos de entrada en los estudios de modelamiento de cuencas. A finales de los 70's y principios de los 80's, los estudios de pirólisis estuvieron inicialmente enfocados sobre el entendimiento de los procesos involucrados en la formación del petróleo y sobre la evaluación del potencial hidrocarburífero de las rocas generadoras. Pero fue hasta mediados de los 80's cuando se hizo especial énfasis sobre la pirólisis en laboratorio para derivar modelos cinéticos de la generación de aceite. A partir de esta época la pirólisis ha sido empleada para tal fin, mediante experimentos no-isotermales con pirólisis anhidra en sistema abierto (Ungerer, 1984; Braum y Burnham, 1987) e isotermales empleando hidropirólisis (Lewan, 1985). La aproximación no isothermal (sistema abierto) a la cinética de generación de aceite fue presentada inicialmente por Ungerer, 1984 y luego mejorada por Ungerer et al., 1987 y la aproximación isothermal usando experimentos de hidropirólisis fue presentada inicialmente por Lewan 1985. La extrapolación de estos parámetros cinéticos a bajos regímenes termal e intervalos de tiempo geológico, ha ofrecido predicciones reales de la generación de aceite a partir de rocas madres subsidentes en cuencas sedimentarias (Hunt et al, 1991).

En Colombia son muy pocos los estudios sobre las propiedades cinéticas de las rocas madres (Giraldo et al., 1996, Jarvie y Wavrek, 1996, Goncalves, 2001), los



cuales han sido realizados mediante análisis de pirólisis Rock Eval bajo diferentes tasas de calentamiento y empleando técnicas de optimización numérica a partir de muestras de las cuencas Valle Superior del Magdalena y Llanos Orientales. Goncalves et al., 2001 determinaron los parámetros cinéticos en 2 muestras de pozo de la Formación Mirador (terciario - Cuenca Llanos Orientales) encontrando una variabilidad cinética atribuida probablemente a diferencias en la estructura molecular y/o en la composición del kerógeno analizado sin relación clara con el valor de índice de hidrógeno (HI). Estos autores manifiestan el requerimiento de estudios adicionales para la definición sistemática del comportamiento cinético de las diferentes facies orgánicas de las rocas madres colombianas, establecer los factores que controlan la variabilidad cinética mencionada y finalmente; la importancia de cada facies orgánica para la carga de hidrocarburos.

Existen diversos trabajos sobre caracterización y correlaciones aceite-aceite y aceite-roca madre en las cuencas colombianas (Rangel et al., 1996; Giraldo y Ramón, 1997 en la cuenca del Putumayo; Rangel y Giraldo, 1997 en la cuenca Llanos, Mora, 2000 en el Piedemonte Llanero y el Valle Medio del Magdalena; Garcia et al, 2003 en la cuenca del Catatumbo, entre otros), lo cual representa un marco de referencia importante para la caracterización y correlaciones realizadas en el presente trabajo y posteriores.



## 5. MARCO GEOLÓGICO

En el presente trabajo, la estratigrafía propuesta por Fabré, 1984 para las unidades cretáceas y terciarias que afloran en el sector de Paz de Río (Cordillera Oriental) fue correlacionada con la estratigrafía en el sector central del Piedemonte Llanero según Caro et, al, 2004 (**Figura 2, Tabla 1**), con el propósito de integrar la nomenclatura estratigráfica del sector al cual pertenece la muestra inmadura de la Formación Chipaque analizada (sometida a hidropirólisis para la obtención de hidrocarburos) y el sector del Piedemonte Llanero en el cual se produce naturalmente el aceite que fue empleado para la correlación geoquímica.

La Cordillera Oriental de Colombia es una cadena montañosa plegada que cabalga hacia el Oriente sobre el borde de la cuenca de los Llanos (sistema de fallas inversas del Piedemonte Llanero) y hacia el occidente sobre la cuenca del Magdalena Medio (fallas inversas de La Salina y asociadas).

En la Cordillera Oriental afloran rocas metasedimentarias, rocas de secuencias de relleno de rift jurásico y cretáceo temprano, rocas de ambiente marino del cretáceo tardío y sedimentos del paleoceno, en donde se registra una mayor secuencia del terciario hacia el sector del Piedemonte Llanero y Valle del Magdalena (Ecopetrol, Going System y Geosurvey, 1999).

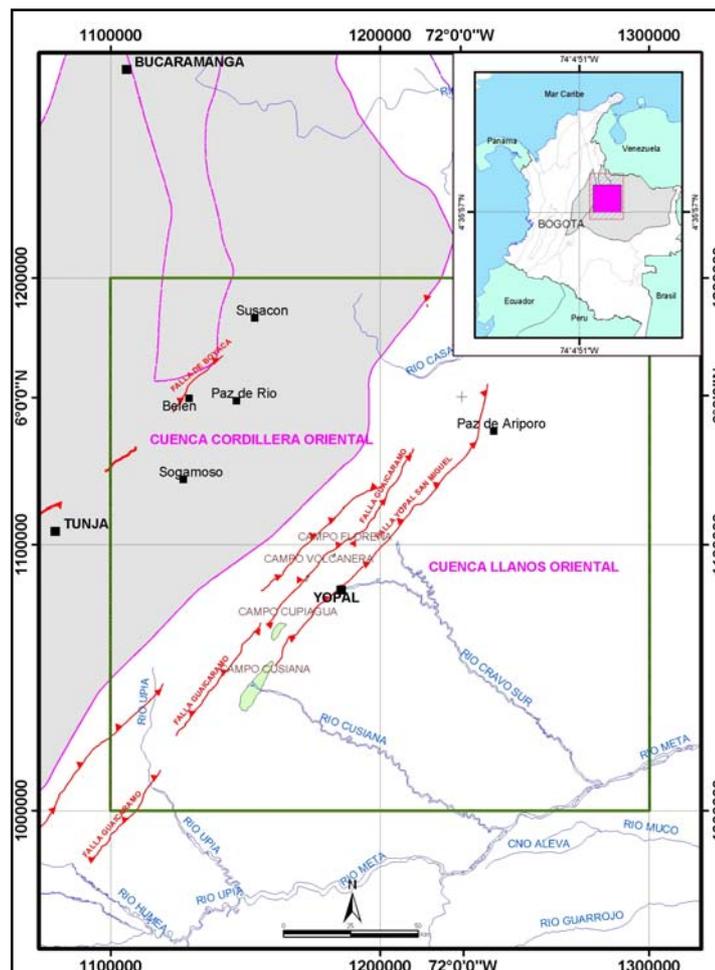
El sector central del Piedemonte Llanero, se encuentra localizado en las estribaciones orientales de la Cordillera Oriental colombiana, en la zona de cabalgamiento frontal entre las planicies poco deformadas de los Llanos Orientales y las montañas de alto relieve de la Cordillera. Se orienta en dirección SO-NE y se extiende unos 100 Km al norte y al sur de la ciudad de Yopal (**Figura 2**). La estratigrafía en esta área presenta edades que van desde el paleozoico hasta el cuaternario (Beicip Franlab, 1985).



## 5.1 ESTRATIGRAFIA

El marco estratigráfico regional del cual hace parte la sección muestreada y descrita en este trabajo, incluye las unidades litoestratigráficas cretáceas y terciarias que afloran en el sector de Paz de Río. Para dichas unidades existen buenas dataciones según (Etayo-Serna 1979; 1985, Van Der Hammen, 1957; 1960), lo cual permite correlacionarlas lateralmente con unidades del Piedemonte y la cuenca Llanos Orientales. A continuación se presenta la descripción de tales formaciones así como su correlación con la estratigrafía en el sector central del Piedemonte Llanero, según Caro et al., 2004 (**Tabla 1**).

**Figura 2.** Localización General del área de estudio. Modificado de Fajardo, 2000.





**Tabla 1.** Unidades terciarias y cretáceas que afloran en el sector de Paz de Río y su correlación con la estratigrafía del Piedemonte Llanero según Caro et al., 2004.

ESTRATIGRAFIA DEL SECTOR PAZ DE RIO	EDAD	DESCRIPCIÓN	ESTRATIGRAFÍA DEL PIEDEMONTE LLANERO
Formación Concentración	Eoceno Superior - Oligoceno Medio (Fabrè, 1984)	Es la formación mas joven depositada en la cuenca del Cocuy antes de las primeras fases de depositación en el terciario superior, en un ambiente continental a litoral. Esta compuesta por tres miembros, donde el miembro inferior y de mayor relevancia, lo componen: shales verdosos y grises interestratificados con arenas conglomeráticas de grano grueso a medio y adicionalmente, contienen las capas de hierro que se explotan en Paz del Río. Eurocan Ventures (1987).	Formación Carbonera (Caro et al., 2004)
Formación Picacho	Eoceno (Fabrè, 1984)	Areniscas blancas de grano fino a grueso con espesor de 80 a 160 metros e impregnadas de aceite entre las poblaciones de Paz de Río y Belencito. Esta formación se depositó en un ambiente fluvial. Eurocan Ventures (1987).	Formación Mirador (Caro et al., 2004)
Formación Socha Superior	Paleoceno Superior (Fabrè, 1984)	Tiene un espesor de 180-400 m. Compuesta por shales verdes y grises con areniscas líticas grises y capas de carbón en los niveles inferiores. Esta formación se depositó en una llanura deltáica Eurocan Ventures (1987).	Formaciones Los Cuervos + Barco (Caro et al., 2004)
Formación Socha Inferior	Paleoceno Inferior (Fabrè, 1984)	Corresponde a areniscas de grano fino con estratificación cruzada de 100 a 150 metros de espesor y eventual ocurrencia de lentes conglomeráticos. Esta formación fue depositada en un ambiente fluvial (Sánchez, Ramírez, Ortega y González, 2002).	Formaciones Los Cuervos + Barco (Caro et al., 2004)
Formación Guaduas	Maastrichtiano Superior (Fabrè, 1984)	Está conformada por intercalaciones de estratos tabulares de limolitas bioturbadas; estratos tabulares delgados y muy delgados de arcillolitas grises ocasionalmente bioturbadas con relictos de laminación plano-paralela y estratos gruesos y medianos tabulares de arenitas (cuarzoarenitas y sublitoarenitas de grano muy fino), la parte media de esta unidad contiene varias capas de carbón que son explotadas, y tienen potencial hidrocarburífero, tiene un espesor de 300 – 500 metros y fue depositada en una llanura deltáica en la cual la influencia de las olas era todavía importante. Eurocan Ventures (1987).	Hiato o Erosión (Caro et al., 2004)
Formación Arenisca Tierna	Maastrichtiano Inferior (Fabrè, 1984)	Representa un reservorio potencial en la secuencia cretácea, la componen, areniscas cuarzosas en secuencias granocrecientes. Fue depositada en un ambiente litoral y marca la transición entre las formaciones depositadas durante el Maastrichtiano superior – Paleoceno inferior. Eurocan Ventures (1987).	Hiato o Erosión (Caro et al., 2004)
Formación Los Pinos	Campaniano Superior (Fabrè, 1984)	Sucesión tabular muy gruesa de estratos delgados de arcillolitas grises laminadas con ocasionales lentes de arenitas de grano muy fino; intercaladas con estratos tabulares gruesos y muy gruesos de arenitas grano crecientes (cuarzoarenitas de grano medio a fino, bien seleccionadas, moderadamente bioturbadas y ocasionalmente con fosfatos. Sánchez, Ramírez, Ortega y González, 2002 ). La presencia de secuencias grano crecientes indica el inicio de la regresión a finales del cretáceo.	Formación Guadalupe (Caro et al., 2004)

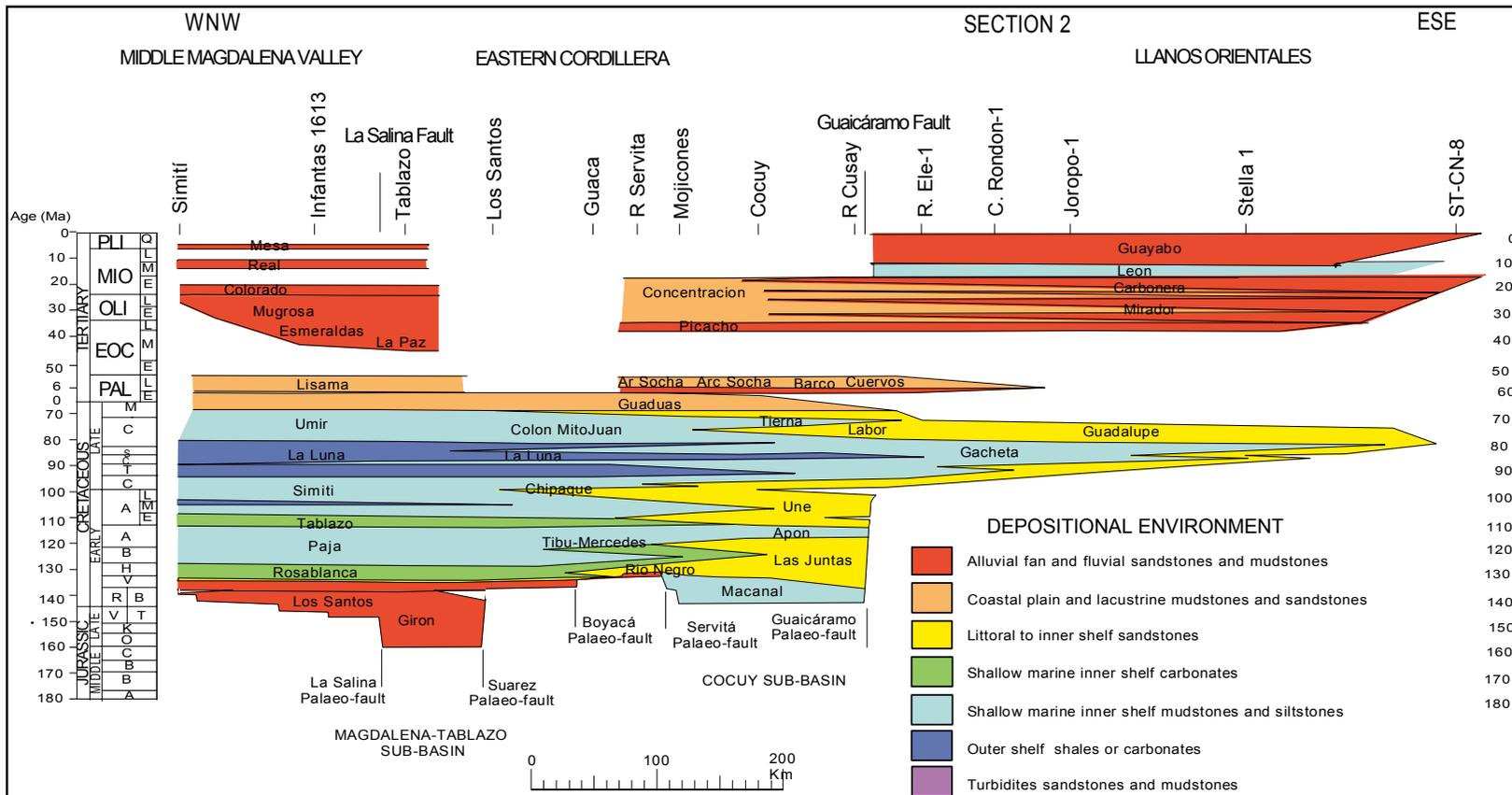


ESTRATIGRAFIA DEL SECTOR PAZ DE RIO	EDAD	DESCRIPCIÓN	ESTRATIGRAFÍA DEL PIEDEMONTE LLANERO
Formación La Luna	Santoniano-Campaniano Inferior (Fabrè, 1984)	Presenta facies oscuras, ricas en materia orgánica con estratificación muy fina, limolitas, calizas micriticas y chert, hacia el norte, alcanza un espesor de aproximadamente 150 metros, la litología mas fina presenta laminación ondulosa a plana continua paralela. La Formación La Luna, se depositó en un ambiente anóxico. La ocurrencia de capas fosfáticas, Chert y la calidad y cantidad de materia orgánica indican que esta formación se depositó bajo la influencia de corrientes de surgencia. En dirección hacia el S - W de la zona de estudio, se torna progresivamente más limosa y cambia progresivamente a la facies de "Pleners" (limolitas síliceas del área de Tunja). Eurocan Ventures, (1987).	Formaciones Guadalupe + Gachetá (Caro et al., 2004)
Formación Chipaque	Cenomaniano - Coniaciano (Fabrè, 1984)	Conformada principalmente por sucesiones muy gruesas de limolitas y arcillolitas oscuras, ambas con laminación interna plana a ondulada continua paralela y ricas en materia orgánica; con intercalaciones de estratos medianos y gruesos de arenitas (cuarzoarenitas granodecrecientes y sin gradación, bien seleccionadas con cemento síliceo de regular a mala porosidad). La litología representa un ambiente de plataforma marina con baja energía y condiciones anóxicas. (Sánchez, Ramírez, Ortega y González, 2002 ).	Formaciones Gachetá + Une (Caro et al., 2004)
Formación Une	Albiano - Cenomaniano Inferior (Fabrè, 1984)	Al oeste del bloque Paz de Río alcanza un espesor de 350 - 400 metros y corresponde a estratos tabulares medianos y gruesos de arenitas (cuarzoarenitas granodecrecientes y en menor proporción sin gradación, bien seleccionadas con cemento síliceo) intensamente bioturbadas con madrigueras de <i>thalassinoides</i> , intercaladas con estratos medianos y delgados de limolitas. En este sector, la Formación Une representa todo el Albiano y Cenomaniano inferior, al contrario hacia el este la formación tiene una edad Albiano Superior, lo cual indica que la Formación une representa un prisma de progradación que relleno progresivamente la cuenca durante el Albiano, avanzando hacia el occidente. (Fabrè, 1984).	Formación Une (Caro et al., 2004)
Formación Tibú - Mercedes	Hauteriviano - Albiano Superior (Fabrè, 1984)	Consta de un miembro basal conglomerático con presencia de limolitas, un miembro calcáreo inferior de calizas y shales, un miembro medio compuesto de calizas arenosas y shales oscuros y un miembro superior que contiene calizas masivas biodetríticas con ocasionales niveles se shales. Se correlaciona hacia el sur, con la Formación Tibasosa. Estas formaciones se depositaron en ambientes marinos litorales someros y representan el comienzo de la transgresión cretácea en el alto de la Floresta (Eurocan Ventures, 1987).	Formaciones: Batá, Grupo Cáqueza, Fόμεque, Une (Caro et al., 2004)

Esta correlación cronoestratigráfica se ilustra de una mejor manera en el siguiente cuadro de correlación de formaciones del cretáceo y terciario:



**Figura 3.** Cuadro de correlación cronoestratigráfica de formaciones cretácicas y terciarias (basado en Fabré, 1985, 1987; Villamil, 1994; Cooper et al., 1995).





## 5.2 ROCAS GENERADORAS

La Formación Chipaque (cenomaniano-coniaciano) ha sido considerada como la principal roca generadora en el eje axial de la Cordillera Oriental y la cuenca Llanos Orientales (Occidental, Braspetro y ECOPETROL, 1996 ; Parra et al., 2002) adicionalmente, forma parte de los dos sistemas petrolíferos principales (Gachetá / Mirador, Gachetá / Carbonera / Mirador), que han sido propuestos por ECOPETROL, Beicip-Franlab, 1995 y otros para esta región del país; teniendo en cuenta este aspecto, y el poco conocimiento acerca de su potencial generador de hidrocarburos, ha sido considerada, únicamente la Formación Chipaque para el desarrollo del presente trabajo; no obstante, cabe mencionar también que la Formación Carbonera presenta características propias de una potencial roca generadora (Beicip-Franlab 1995) y que estudios mas recientes (Caro et al., 2003), muestran que los crudos producidos en el sector central de la cuenca Llanos tendrían como origen una roca generadora de edad terciaria que se depositó en un ambiente continental litoral, lo cual correspondería, en parte, al ambiente depositacional de las formaciones Barco - Los Cuervos, estos avances representan al menos dos opciones adicionales para realizar trabajos posteriores que evalúen mas detalladamente el potencial hidrocarburífero de estas dos posibles unidades generadoras.

Aunque el presente trabajo se limita únicamente al análisis de la Formación Chipaque, a continuación se presentan algunos de los aspectos relevantes de cada una de las formaciones generadoras mencionadas.

**5.2.1 Formación Chipaque (Gachetá).** La Formación Chipaque se correlaciona con la Formación Gachetá en el borde llanero (**Tabla 1** , **Figura 3**) y está compuesta por alternancias de arcillas negras calcáreas, fosilíferas, con concreciones de calizas negras y areniscas limpias hacia la base y el tope;

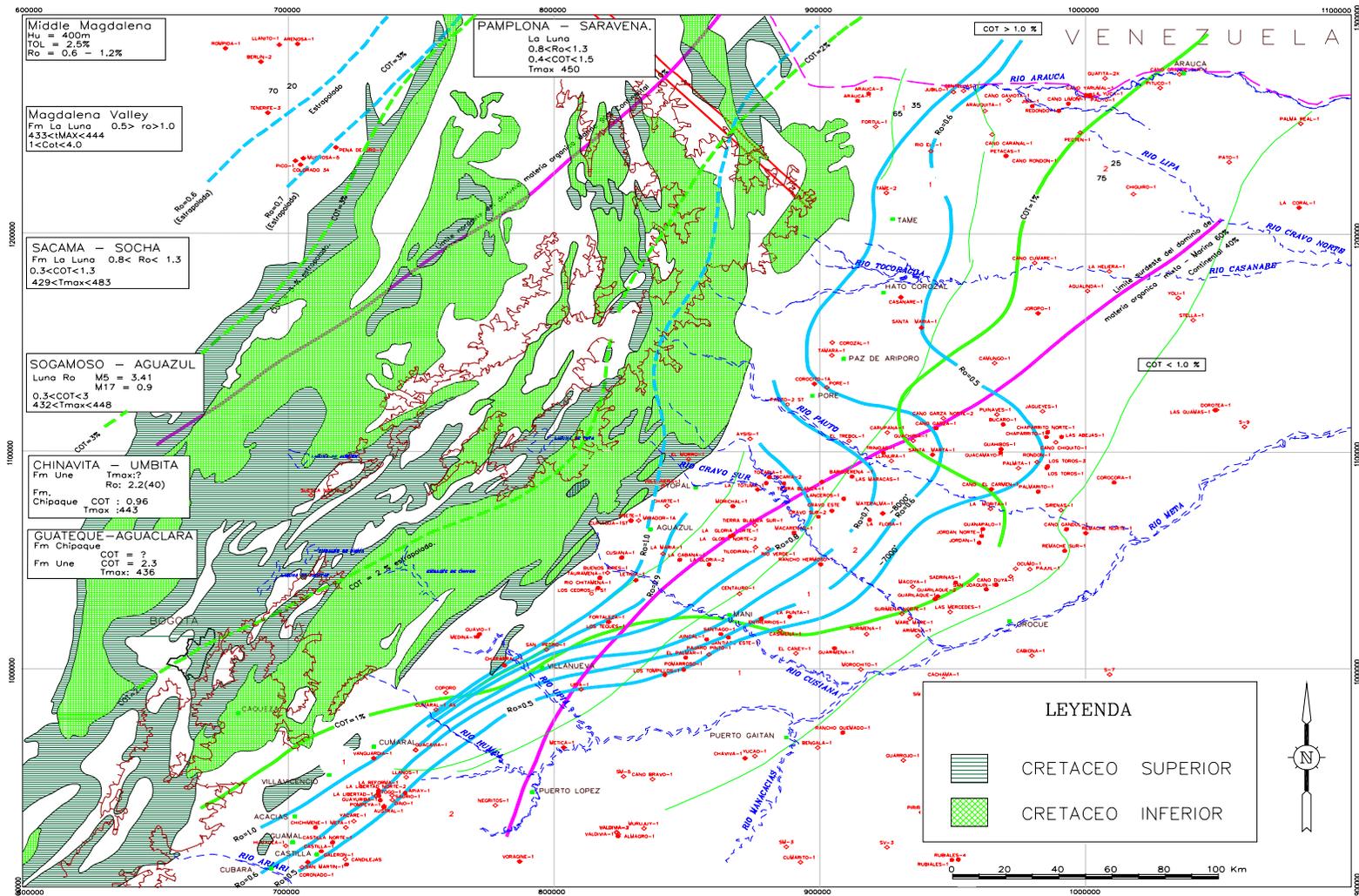


haciéndose más arenosa hacia el Norte y Oriente de la cuenca Llanos; el espesor total, varía desde más de 1000 pies en el sector Pamplona–Saravena hasta cero en el sector sureste de la cuenca Llanos, *variando de igual manera el espesor de las lutitas, pasando de cero al sureste hasta mas de 500 pies al noroeste*; la interpretación del ambiente depositacional corresponde a una llanura mareal o planicie deltáica con una significativa influencia marina (Fajardo, 2000). La Formación Chipaque (Gachetá), muestra características geoquímicas de roca madre que varían según los sectores, el ambiente depositacional y el origen de los aportes de materia orgánica (**Figura 4**); lo cual se traduce en un cambio del tipo de materia orgánica, de mixta (mezcla de tipo II y Tipo III) hacia el noroeste, continental (predominio de tipo III) hacia el sureste de la cuenca Llanos Orientales y marina (predominantemente tipo II) entre el sector sureste y el borde occidental de la Cordillera Oriental. El porcentaje de Carbono Orgánico Total (TOC) aumenta desde menos del 1% hacia el Suroeste, hasta mas del 2% en el sector occidental de la Cordillera Oriental y el Magdalena Medio. La materia orgánica de origen marino se enriquece en dirección hacia el noroeste de la cuenca Llanos en una facies similar a la conocida en el lago de Maracaibo como la Formación La Luna Beicip-Franlab (1995); lo cual confirma el interés hidrocarburiífero de esta roca generadora. La cartografía del índice de reflectancia de la vitrinita según Beicip-Franlab, 1995 muestra un incremento desde el Suroeste del Piedemonte Llanero (0.5% Ro) hasta el sector central de la Cordillera Oriental (Ro > 1%), en el sector central del Piedemonte, la Formación Chipaque presenta valores correspondientes a las etapas media y avanzada de la madurez (0.7 – 1 %Ro).

**5.2.2 Formación Carbonera.** Esta formación hace parte de la mayor trasgresión terciaria (Oligoceno-Mioceno) y se depositó en un ambiente deltáico o de plataforma. Esta compuesta por una alternancia de facies de arcillas negras y areniscas limpias que conforman 8 unidades de las cuales la C2, C4, C6 y C8 son lutíticas, correspondientes a eventos progradacionales y C1, C3, C5 y C7



**Figura 4.** Tendencia de los parámetros geoquímicos (TOC, Madurez y Tipo de materia orgánica) en la Formación Chipaque (Modificado de Beicip-Franlab, 1995)





son detríticas, correspondientes a eventos agradacionales (Fajardo, 2000). El espesor varía de sureste a noroeste de la cuenca Llanos Orientales, desde 0 hasta mas de 6000 pies en el sector de Apiay, en la Cordillera Oriental las formaciones equivalentes (Diablo y San Fernando) presentan espesores de hasta 6500 pies en el sector de Sogamoso-Aguazul, las lutitas representan el 60% del espesor total pero disminuye hacia el escudo. La materia orgánica es similar en todos los sectores, es una mezcla de materia orgánica de origen marino (Tipo II) y Continental (Tipo III) con predominio de esta última.

Con base en 956 datos de 33 pozos ubicados en el sector central del Piedemonte Llanero, se conoce que el contenido de carbono orgánico total de esta formación varía de Pobre a Regular en este sector (Sanmiguel y Villareal, 2004) y según los datos extrapolados en Beicip-Franlab, 1995; en la Cordillera Oriental el porcentaje de TOC varia entre 1 y 2%, mientras que al noreste de la Cordillera Oriental y el Valle Medio del Magdalena, supera el 2%.

Los datos de Tmax obtenidos en 17 pozos del Piedemonte central y medidas de reflectancia de la vitrinita (%Ro) en 21 pozos de este sector muestran que la Formación Carbonera aún no alcanza la ventana de generación o se encuentra en su etapa incipiente, adicionalmente, muestra un incremento de estos valores en sentido noroeste de la cuenca Llanos, la Cordillera Oriental y el Valle Medio del Magdalena con %Ro del orden de 0,8.

**5.2.3 Formación Barco – Los Cuervos.** Los depósitos continentales en el sector Casanare son: areniscas con pobre selección en la base para la Formación Barco y lutitas verdes y grises intercaladas con niveles finos de carbón y areniscas de la Formación Los Cuervos y mas hacia el norte, en el área de Arauca, la Formación Barco está compuesta de areniscas cuarzosas de grano fino con intercalaciones



delgadas de lutitas, mientras la Formación Los Cuervos consta de intercalaciones de lutitas y areniscas de grano muy fino.

Estas formaciones están restringidas al sector occidental de la cuenca de los Llanos y alcanzan un espesor de hasta 1700 pies, registrado en el pozo Medina-1. Los porcentajes de lutitas para las formaciones Barco y los Cuervos, varía entre 0-25% y 0-60% respectivamente. El ambiente de depositación para la Formación Barco es: según Geoestratos (1995): fluvial deltáico en el sector suroccidental de la cuenca, Ariana (1995,1999): barras estaurinas de desembocadura hacia el norte y Rangel et al.,(2000): ambiente estaurino en el sector central. Para la Formación Los Cuervos: marismas y pantanos en el sector suroccidental y llanuras costeras en el sector noroccidental (Ariana 1999, Geoestratos,1996 y Geoestudios 1995), según Rangel et al, 2000, el sector central corresponde a planicies de inundación.

274 datos de Carbono Orgánico Total (TOC) en muestras de 20 pozos distribuidos en el sector central del Piedemonte, muestran contenidos predominantemente pobres a regulares (80% de los datos), 143 datos de índice de hidrógeno (HI) obtenidos en muestras de 19 pozos evidencian tipos de kerógeno III y IV (65% del los datos) y valores de %Ro medidos en 14 pozos del mismo sector, muestran que la materia orgánica varía de inmadura (50% de los datos) a la etapa tardía de la madurez (20% de los datos) (Sanmiguel y Villareal,2004).

### **5.3 PRINCIPIOS PARA LA CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LA ROCA GENERADORA**

El término “*roca madre*”, hace referencia a una roca sedimentaria que es, puede ser o ha sido generadora de hidrocarburos (Tissot and Welte, 1984).



**Roca generadora efectiva.** Está generando o ha generado y expulsado petróleo. Además una roca generadora efectiva, satisface los siguientes requerimientos geoquímicos:

- Cantidad de materia orgánica (**Tabla 2**).
- Calidad o tipo de materia orgánica (**Tabla 3**).
- Madurez termal o temperatura de enterramiento (**Tabla 4**).

**Roca generadora potencial.** Contiene la cantidad de materia orgánica necesaria para generar petróleo, pero solo llega a ser una roca generadora efectiva cuando genera gas bacterial a bajas temperaturas o cuando alcanza el nivel de madurez termal adecuado para generar hidrocarburos.

**Roca generadora activa.** Está generando y expulsando hidrocarburos debido a que se encuentra en la ventana de generación de aceite (Dow, 1977).

**Roca generadora inactiva.** Ha dejado de generar hidrocarburos, sin embargo, aún conserva potencial petrolífero (Barker, 1979), debido, por ejemplo a procesos de exhumación que posicionaron esta roca donde la temperatura es insuficiente para permitir la generación de hidrocarburos.

**Roca generadora agotada.** Ha alcanzado la etapa “sobremadura” y es incapaz de seguir generando aceite, pero puede continuar generando gas húmedo y gas seco.



**Tabla 2.** Parámetros geoquímicos que describen el potencial petrolífero (*Cantidad*) de una roca generadora según Peters y Cassa (1994).

<i>Potencial Petrolífero</i>	<i>TOC (%wt)</i>	<b>Pirólisis Rock - Eval</b>	
		<i>S1<sup>a</sup></i>	<i>S2<sup>b</sup></i>
POBRE	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 2,5
REGULAR	0,5 - 1	0,5 - 1	2,5 - 5
BUENO	1 - 2	1 - 2	5 - 10
MUY BUENO	2 - 4	2 - 4	10 - 20
EXCELENTE	>4	>4	> 20

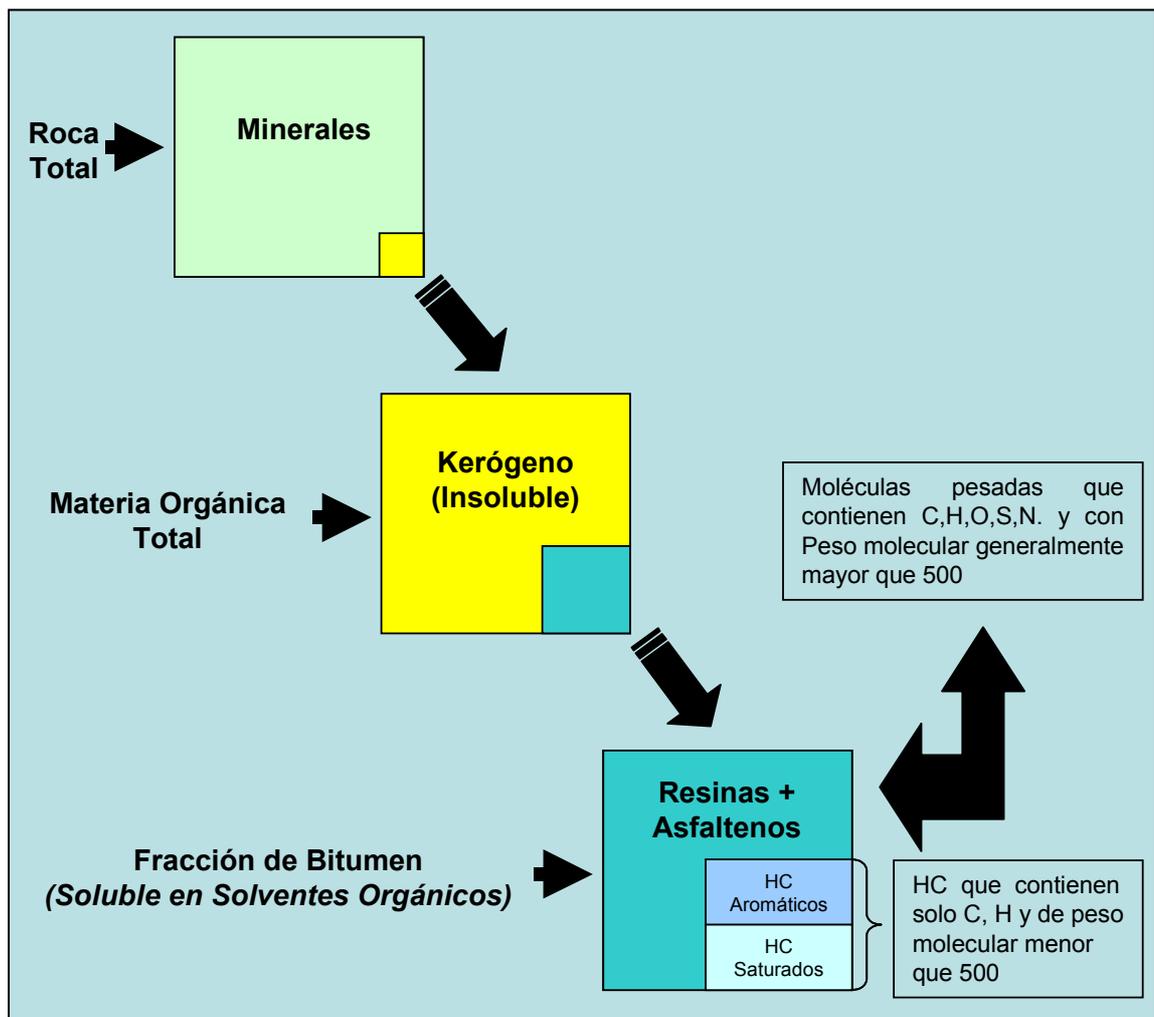
<sup>a</sup> mg de HC / mg de roca, generados en la pirólisis.

<sup>b</sup> mg de HC / mg de roca, craqueados del kerógeno en la pirólisis.

**5.3.1 Cantidad de materia orgánica.** La materia orgánica presente en las rocas sedimentarias está compuesta por Kerógeno, cuya cantidad y composición macerál determinan el potencial petrolífero y pueden variar vertical o lateralmente dentro de la roca generadora (Peters y Cassa, 1994). El kerógeno representa los constituyentes orgánicos de las rocas, que no son solubles en solventes orgánicos (Duran, 1980) y la fracción soluble llamada bitumen (**Figura 5**). El carbono presente en estas dos fracciones constituye el carbono orgánico total (TOC) de una roca, que es expresado en % en peso.

**5.3.2 Calidad de la materia orgánica.** La cantidad y el tipo de hidrocarburo generado, depende principalmente, del tipo y cantidad de kerógeno presente en la roca, los tipos de kerógeno se distinguen usando las relaciones atómicas H/C vs O/C o los diagramas de *Van Krevelen* (**Figura 10**) Tissot, 1974. El alto contenido de hidrógeno en el kerógeno (relación atómica H/C, HI), generalmente, corresponde a un alto potencial de generación.

**Figura 5.** Composición de la materia orgánica diseminada en las rocas generadoras (Tissot & Welte, 1984).



El gas (metano o CH<sub>4</sub>) y el aceite son ricos en hidrógeno, en comparación con el kerógeno. Durante la maduración termal, la generación de estos productos causa que el kerógeno sea empobrecido en hidrógeno y relativamente enriquecido en carbono. Durante la catagénesis y metagénesis, todos los kerógenos se asemejan composicionalmente al grafito (carbono, casi en su totalidad).



Existen en la literatura, clasificaciones para describir los tipos de kerógeno, con base en el material fuente, composición química y capacidad relativa de generación: I, II, III (Tissot et al., 1974) y IV (Demaison et al., 1983).

La calidad del kerógeno se puede diferenciar y evaluar mediante métodos fisicoquímicos tales como: análisis elemental del kerógeno, pirólisis Rock-Eval, resonancia de giro electrónico - spin electronic resonance (ESR), microdifracción electrónica, espectrometría infrarroja, carbono isotópico y con el uso de métodos ópticos como: técnicas de luz reflejada y técnicas de luz transmitida

**Tabla 3.** Parámetros geoquímicos que describen el tipo de kerógeno (*Calidad*) y el tipo de producto expulsado. según Peters y Cassa (1994). <sup>b</sup> tipo II/III designa kerógenos con composiciones entre los patrones tipo II y III que muestran HI intermedio

Tipo de Kerógeno	HI	S2/S3	H/C Atómico	Principal producto expulsado al pico de madurez
I	> 600	> 15	> 1,5	Aceite
II	300 - 600	10 -15	1,2 - 1,5	Aceite
II/III <sup>b</sup>	200 - 300	5 - 10	1,0 - 1,2	Mezcla Aceite - Gas
III	50 - 200	1 - 5	0,7 - 1,0	Gas
IV	< 50	< 1	< 0,7	Ninguno

**5.3.3 Madurez de la materia orgánica.** La madurez describe el estado de transformación de la materia orgánica que se traduce en sus propiedades químicas y ópticas, debido al calentamiento progresivo que genera el enterramiento de las rocas sedimentarias con el tiempo.



El rango de madurez, según el *Comité Internacional de Petrografía del Carbón* (ICCP) corresponde al “*grado de carbonificación*”, término que se extiende a la generación de hidrocarburos y etapas de transformación pre-metamórficas (diagénesis, catagénesis y metagénesis), aplicándose a la madurez termal alcanzada por una fase mineral u orgánica en la roca.

Los métodos convencionales para obtener medidas de la madurez termal en la roca generadora son: (Peters, 1986):

- Petrografía orgánica:
  - Índice de coloración de esporas.
  - Reflectancia de la vitrinita.
  - Índice de alteración termal (TAI).
- Pirólisis Rock-Eval.

El aumento progresivo de madurez en el kerógeno conlleva a los siguientes cambios en sus propiedades fisicoquímicas:

- Disminución en el contenido de hidrógeno y oxígeno.
- Aumento en la aromatización.
- Eliminación de nitrógeno y azufre.
- Aumento de la anisotropía paralela a los planos de estratificación.
- Producción de radicales libres (electrones no apareados, que generan un aumento en la concentración de estos radicales (se determina por ESR)).
- La intensidad y longitud de onda de la fluorescencia disminuyen ya que son funciones de la madurez.



**Tabla 4.** Parámetros geoquímicos que describen el nivel de madurez termal según Peters y Cassa, 1994. <sup>a</sup> TAI: Índice de Alteración Termal.

<b>Etapas de Madurez Termal para Aceite</b>	<b>Ro (%)</b>	<b>Tmax (°C)</b>	<b>TAI<sup>a</sup></b>
Inmadura	0,2 - 0,6	< 435	1,5 - 2,6

**MADURA**

Madura (Temprano)	0,6 - 0,65	435 - 445	2,6 - 2,7
Madura (Pico)	0,65 - 0,9	445 - 450	2,7 - 2,9
Madura (Tardío)	0,9 - 1,35	450 - 470	2,9 - 3,3
Sobremadura	> 1,35	> 470	> 3,3

#### **5. 4 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LA ROCA GENERADORA**

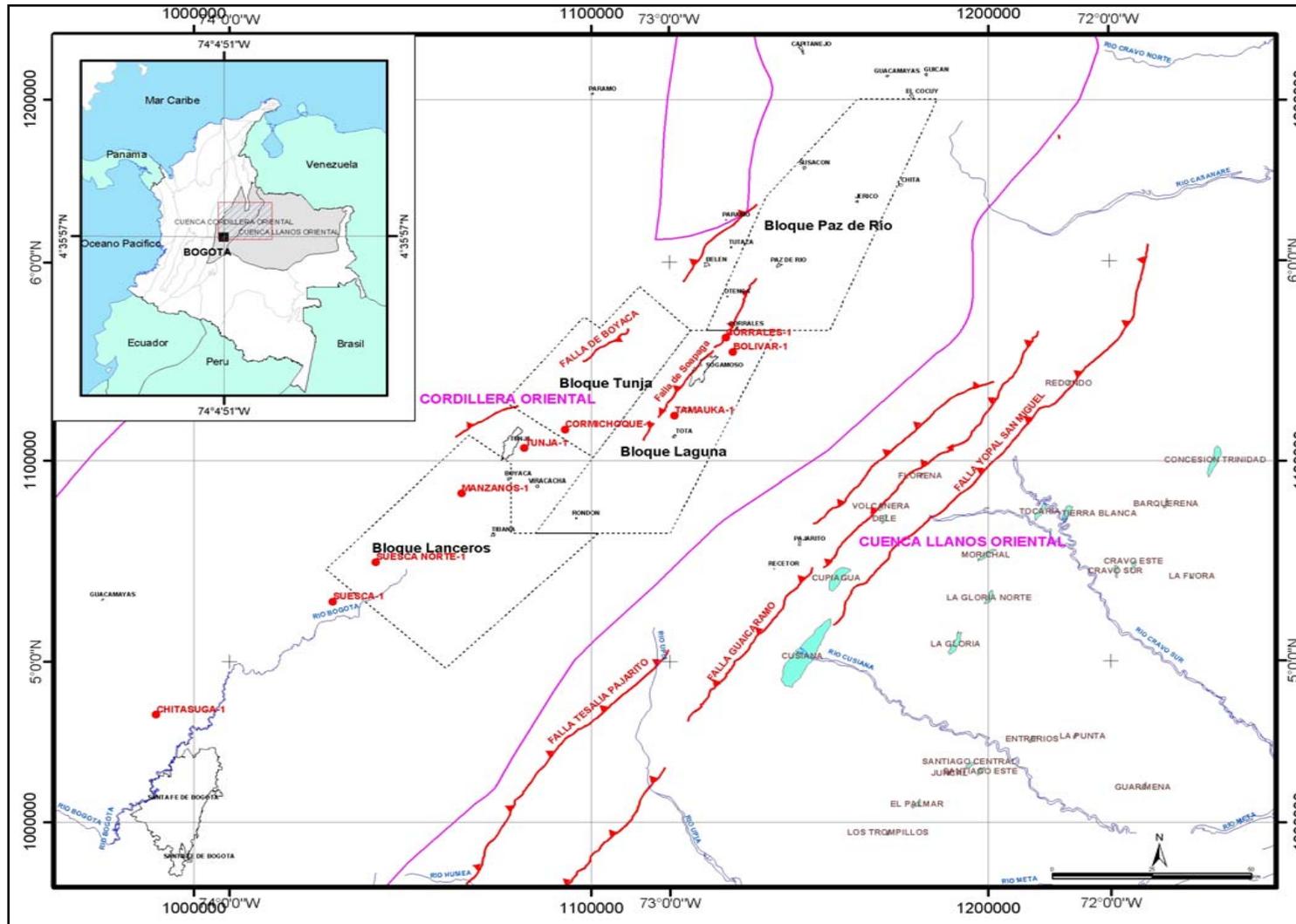
En este capítulo se presenta la interpretación de los parámetros geoquímicos, (datos de pirólisis Rock-Eval y petrografía orgánica) compilados para la Formación Chipaque en la zona axial y Piedemonte Oriental de la Cordillera Oriental.

Esta recopilación de parámetros permitió la caracterización de este intervalo generador en términos de cantidad, calidad y madurez de la materia orgánica, con el propósito de describir el estado geoquímico actual de la roca madre estudiada.

**5.4.1 Formación Chipaque (Zona Axial Cordillera Oriental).** Se compiló información geoquímica correspondiente a 800 muestras de los pozos Chitazuga-1, Bolívar-1, Cormichoque-1, Suesca-1, Suesca Norte-1, Tunja-1, Tamauka-1 y secciones de campo localizadas en los Bloques Lanceros, Tunja y Paz de Río, (**Figura 6**), la serie de datos fue ilustrada e interpretada según la clasificación propuesta por Peters y Cassa, 1994.



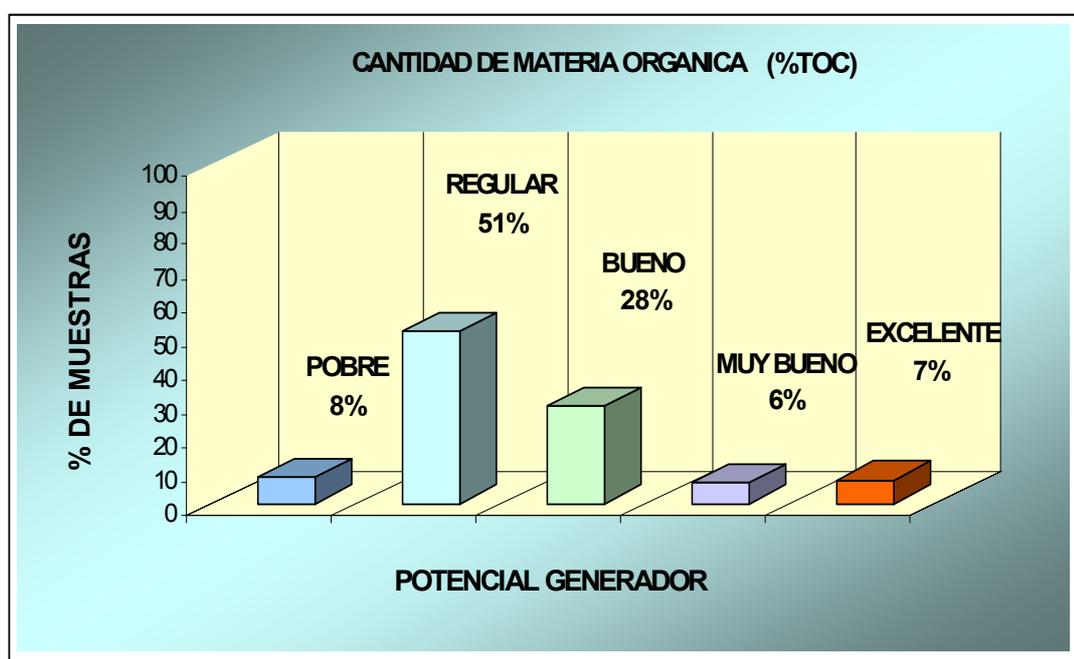
Figura 6. Localización del área caracterizada (eje axial y flanco oriental de la Cordillera Oriental)





- **Contenido de materia orgánica.** La cantidad de materia orgánica fue evaluada mediante el porcentaje de Carbono orgánico total, con base en los rangos propuestos por Peters y Cassa, 1994 (**Tabla 2 , Figura 7** ).

**Figura 7.** Potencial generador en muestras de la Formación Chipaque (Cordillera Oriental), evaluadas según el %TOC.

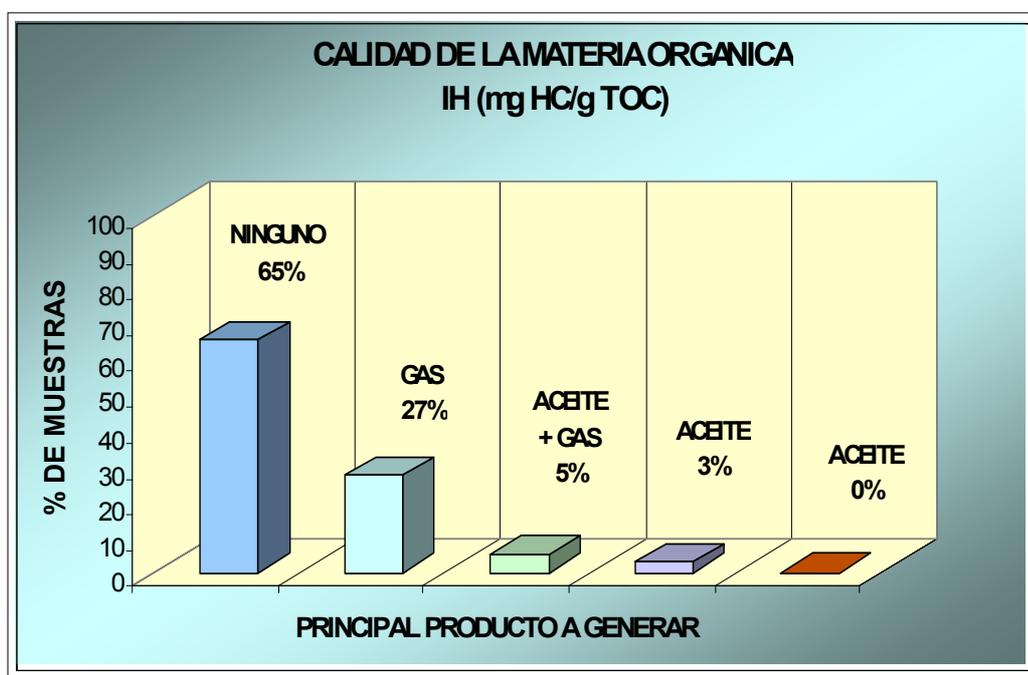


La distribución según el porcentaje de carbono orgánico total, muestra que el potencial generador de la Formación Chipaque en la zona axial y en sectores del flanco oriental de la Cordillera Oriental varía en el rango: regular-bueno (0.5 – 2% TOC). El valor medio ponderado, calculado en los pozos (intervalo cenomaniaco – coniaciano) y afloramientos de esta zona es aproximadamente 0.9% TOC, exceptuando un sector al oeste del bloque Paz de Río, en donde una sección aflorante de la Formación Chipaque (60 muestras colectadas en el Páramo de Guina), presenta contenidos de materia orgánica entre 0.6 – 5% TOC (**Figura 7**).



- **Calidad de la materia orgánica.** La calidad de la materia orgánica (Figura 8) se evaluó mediante el parámetro: índice de hidrógeno (HI) donde se relacionan, el pico S2 y el %TOC expresando el contenido de materia orgánica que puede sufrir pirolisis (la parte útil que puede ser craqueada a petróleo).

**Figura 8.** Principal producto a generar en muestras de la Formación Chipaque (Cordillera Oriental), con base en el parámetro: índice de hidrógeno (HI).



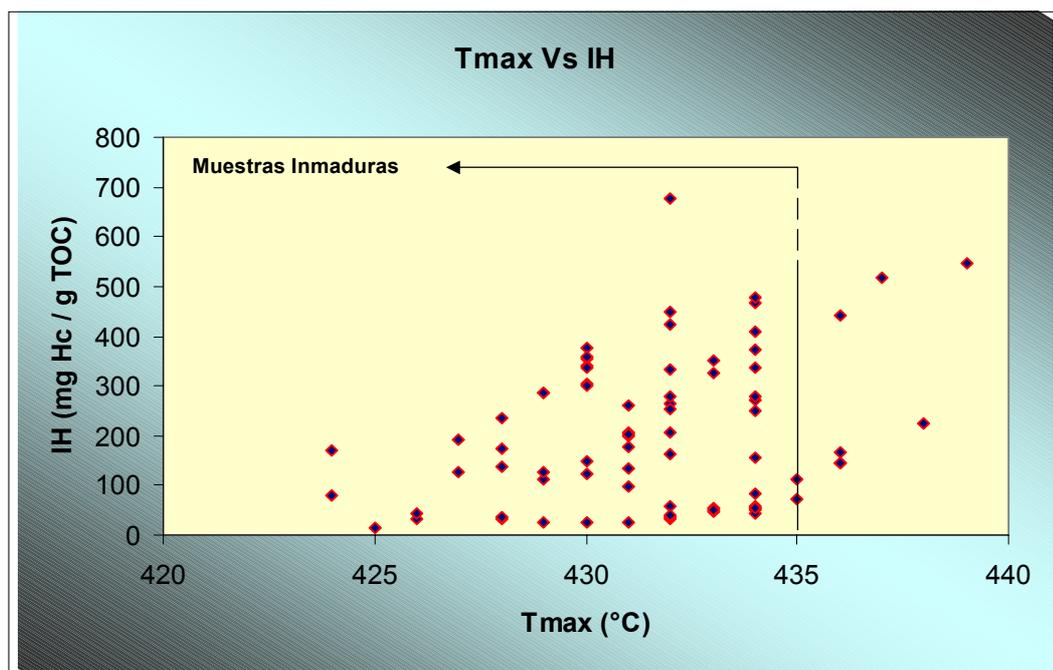
Los muy bajos valores del pico S2 obtenidos en la pirólisis Rock Eval se traducen en el pobre Índice de hidrógeno (entre 50 – 200 mg. HC / g. TOC) para la gran mayoría de las muestras (92%), lo cual indica que según los datos analizados, la Formación Chipaque se encuentra agotada como roca generadora y con muy bajo potencial genético remanente. Exceptuando un área al oeste del bloque Paz de Río, en donde una sección aflorante de la Formación Chipaque (60 muestras colectadas en el Páramo de Guina) presentan índices de hidrógeno que varían de 50 a 400 mg. HC / g. TOC y valores de Tmax menores a 435°C, lo cual indica



adicionalmente, el bajo grado de evolución termal en estas muestras. Con base en los datos geoquímicos correspondientes a estas muestras inmaduras (60) se realizaron los diagramas: tipo *van Krevelen* modificado (índice de hidrógeno (IH) vs índice de oxígeno (IO); e índice de hidrógeno (IH) versus T<sub>máx</sub> (°C) (**Figura 9**).

Los siguientes diagramas son representativos del tipo de kerógeno cuando se tienen bajos niveles de madurez de la materia orgánica (**Figura 9**, **Figura 10**).

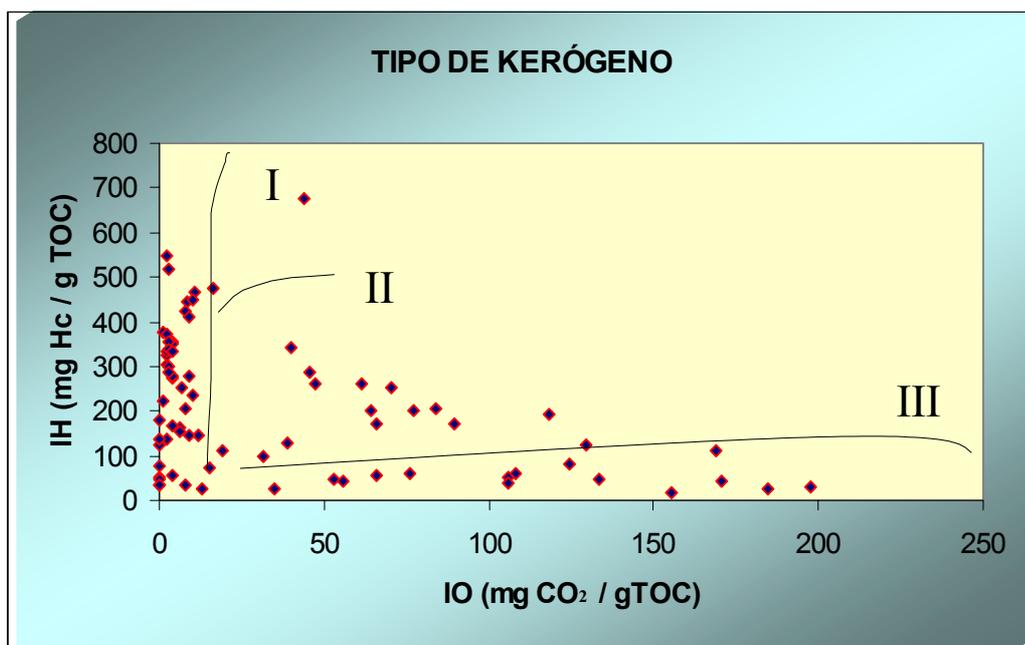
**Figura 9.** Relación entre el índice de hidrógeno y la T<sub>máx</sub> de la pirólisis Rock Eval en 60 muestras de la Formación Chipaque.



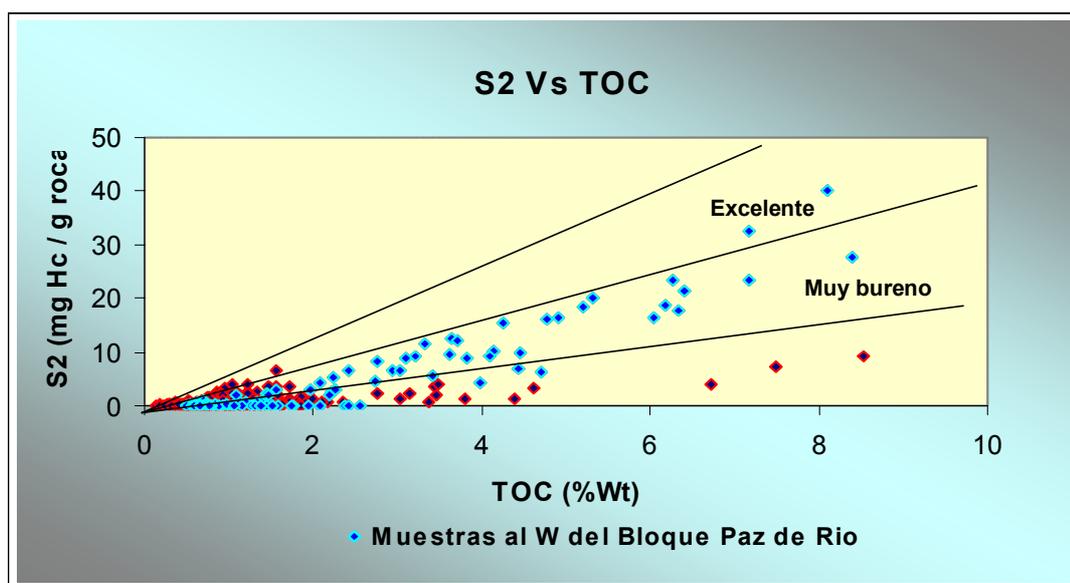
La relación índice de hidrógeno versus T<sub>máx</sub> permite deducir que las muestras analizadas al oeste del bloque Paz de Río (Páramo de Guina), son representativas de rocas en su mayoría termalmente inmaduras y potencialmente, buenas a excelentes generadoras.



**Figura 10.** Diagrama tipo Van Krevelen para 60 muestras de la Formación Chipaque mostrando el tipo de kerógeno y las muestras que representan rocas generadoras de hidrocarburos.



**Figura 11.** Diagrama de S2 Vs TOC mostrando el potencial generador de las muestras inmaduras al oeste del bloque Paz de Río (Páramo de Guina) y el agotamiento de hidrocarburos en S2 en el resto del área caracterizada.





• **Madurez de la materia orgánica.** La mayoría de los datos recopilados, pertenecen a muestras representativas de rocas que han sobrepasado la ventana de generación de aceite, los datos de  $T_{max}$ , son predominantemente mayores que  $435^{\circ}\text{C}$  aunque la confiabilidad de este parámetro, se ve afectada por los muy bajos valores en  $S_2$  (cerca de cero). En los pozos ubicados sobre el eje axial de la Cordillera Oriental, los valores de reflectancia de la vitrinita ( $\%Ro$ ), se encuentran en el rango:  $0.9 \%Ro$  (Chitazuga -1) –  $3.06 \%Ro$  (Tamauka – 1), de lo cual se interpreta que el rango de madurez para la Formación Chipaque en este sector es: Madura (Etapa Tardía) – Sobremadura.

Al oeste del bloque Paz de Río (Páramo de Guina), no se mantienen estas condiciones de madurez ya que las muestras pertenecientes a este sector (60 muestras de afloramiento), se encuentran termalmente inmaduras (**Figura 13**) según la  $T_{máx}$  de pirólisis Rock Eval ( $< 435^{\circ}\text{C}$ ).

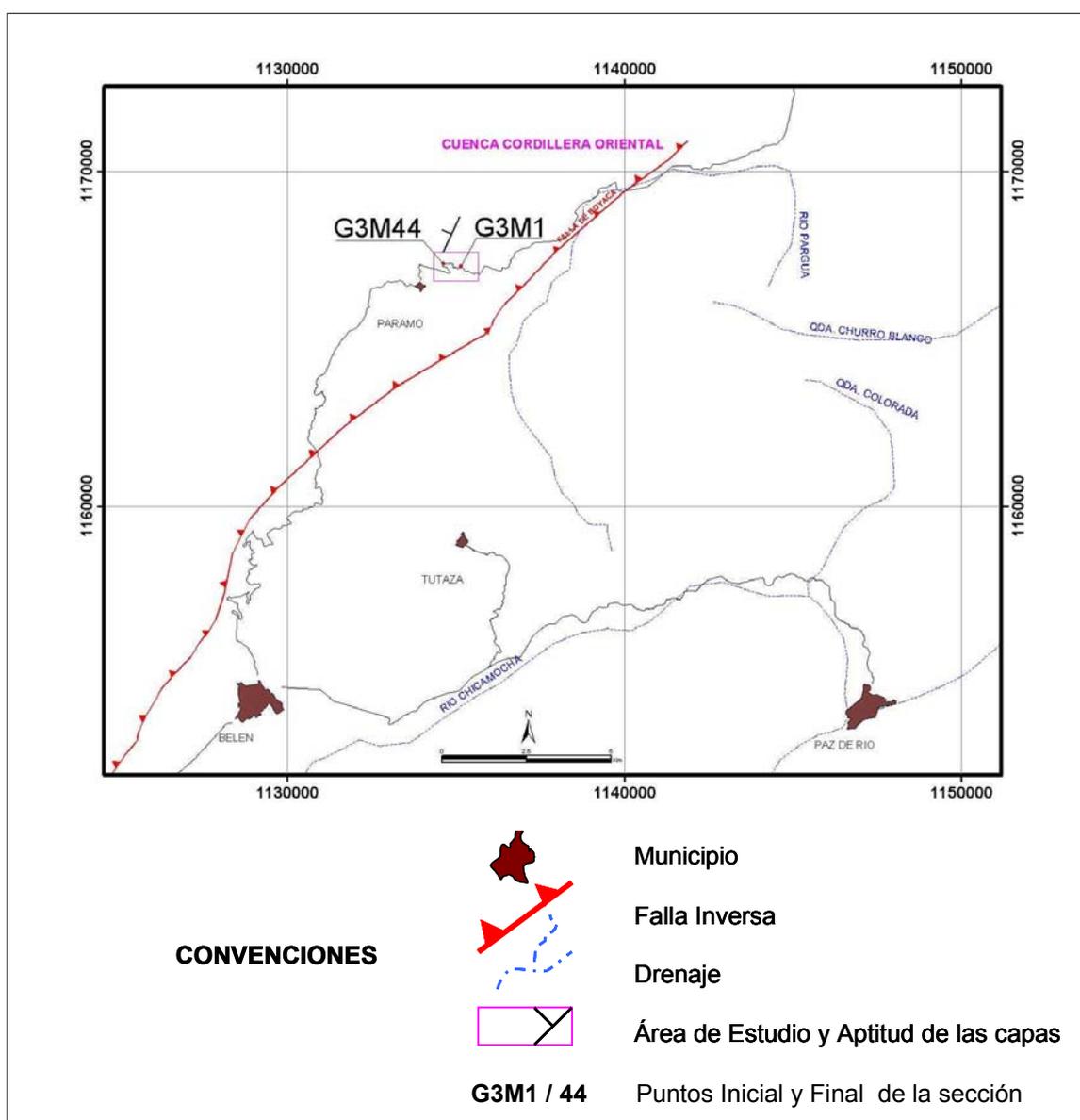
## 5.5 AREA DE ESTUDIO

La sección estratigráfica de la Formación Chipaque, termalmente inmadura y con buen potencial generador que fue descrita y muestreada en este trabajo, se encuentra ubicada en el páramo de Guina (**Figura 12**), sobre la carretera que comunica los pueblos Belén (al Sur) y Susacón (al norte), en el departamento de Boyacá (Cordillera Oriental 3.200 msnm). La selección del área de estudio, se realizó con base en los parámetros geoquímicos de roca madre potencial ( $\text{TOC} > 3\%$ ,  $\text{HI} \geq 300 \text{ mg HC / g TOC}$  y  $T_{max} < 435^{\circ}\text{C}$ ) que presenta la Formación Chipaque al oeste del bloque Paz de Río, como lo muestra la caracterización geoquímica del intervalo cenomaniano-coniaciano, realizada en este trabajo (Sección 5.4).



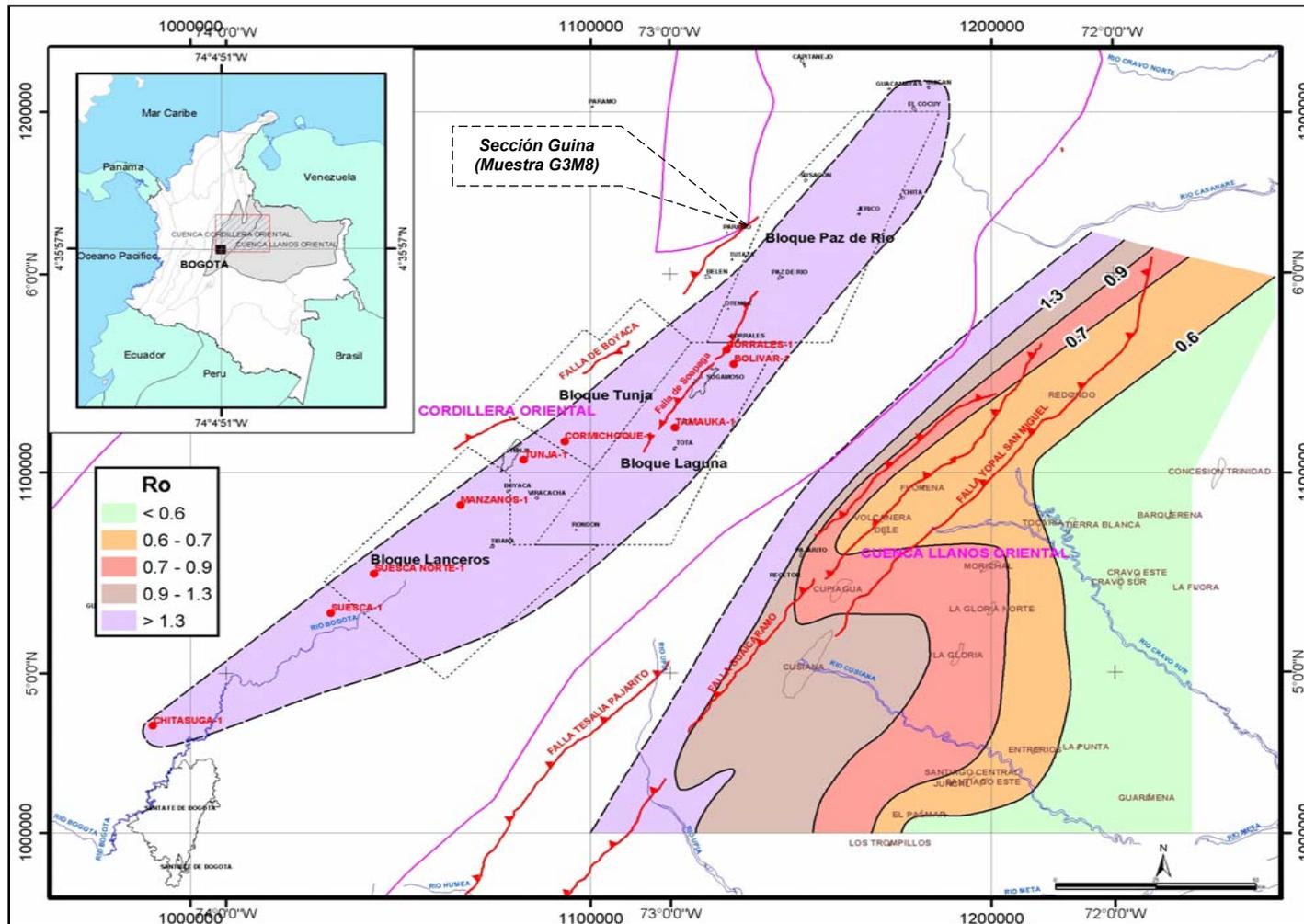
El área de trabajo está incluida en la Plancha 152 – Soatá según la cartografía geológica del INGEOMINAS y en la plancha 152 – III – C del Instituto Geográfico “Agustín Codazzi”. Esta sección fue previamente medida y muestreada por GEMS LTDA, 2000.

**Figura 12.** Localización de la Sección Guina.





**Figura 13.** Madurez termal de la materia orgánica de la Formación Chipaque (Cenomaniano-Coniaciano) en la zona caracterizada.





## 5.6 TRABAJO DE CAMPO

Esta fase del trabajo consistió en la toma de muestras inmaduras y descripción de la Formación Chipaque en la sección estratigráfica seleccionada (Páramo de Guina – Cordillera Oriental).

**Para desarrollar el trabajo de campo, se trazaron los siguientes objetivos:**

- ✓ Verificar el espesor neto, representado por las rocas que serían analizadas.
- ✓ Establecer características de los afloramientos tales como geometría de las capas, contactos, continuidad lateral, dimensiones, etc.
- ✓ Realizar una descripción sedimentológica que permita deducir un ambiente de depositación para la materia orgánica que conforma esta roca generadora.
- ✓ Realizar un muestreo abundante y bien referenciado de la roca generadora de la Formación Chipaque.

La metodología empleada para lograr los objetivos planteados en esta etapa fue la siguiente:

### **Preámbulo al trabajo de campo**

- ✓ Caracterización geoquímica regional de la roca generadora.
- ✓ Elección de una sección estratigráfica de la Formación Chipaque en una zona de bajo grado de madurez termal y con buen potencial generador de hidrocarburos.
- ✓ Diseño de formato para incluir las características de los afloramientos.

### **Ejecución del trabajo de campo**

- ✓ Ubicación y reconocimiento de la Geología regional.



- ✓ Reconocimiento de las unidades litoestratigráficas.
- ✓ Medición, usando brújula, cinta métrica y localizando los puntos mediante coordenadas GPS (método propuesto por Compton, 1985).
- ✓ Medición Con bastón.
- ✓ Descripción a escala 1:500 y toma de fotografías a lo largo de la sección.
- ✓ Muestreo de las formaciones Chipaque y La Luna.

**5.6.1 Descripción de la sección estratigráfica.** La siguiente tabla resume los principales datos de referencia medidos durante el trabajo de campo (**Tabla 5**):

**Tabla 5.** Aspectos generales de la sección Guina (coordenadas con origen Bogotá).

Localidad	Punto Inicial	Punto final	Rumbo	Buzamiento	Espesor Neto
Páramo de Guina (Boyacá)	1°167.093N 1°135.812E	1°167.235N 1°134.745E	N25E	50 NW	180M

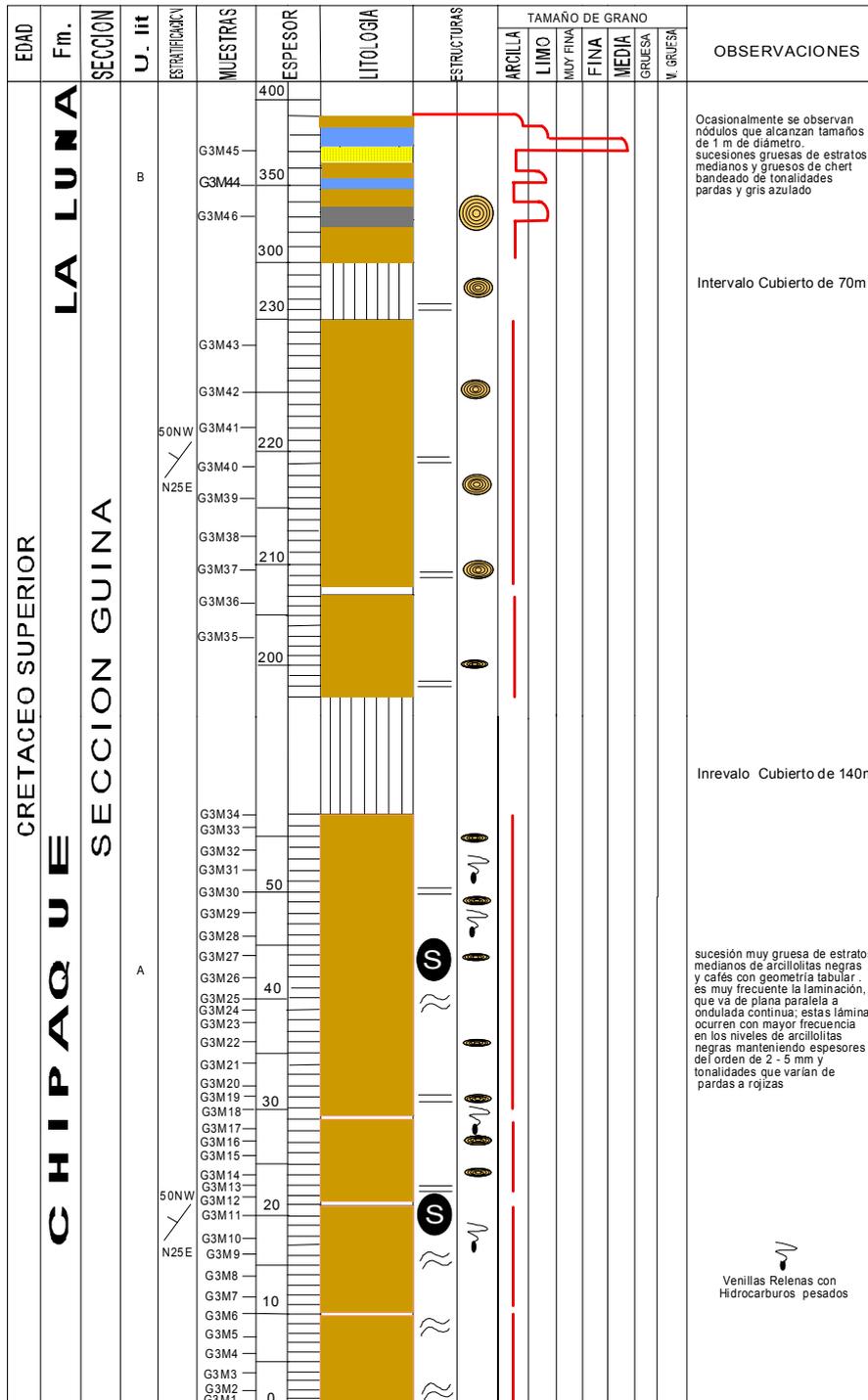
Los valores empleados como referencia para describir los espesores de la estratificación y laminación se muestran a continuación (**Tabla 6**):

**Tabla 6.** Valores de referencia para la descripción de las capas (Campbell 1967).

<i>Descripción</i>	<b>Espesor</b>
Estratos muy gruesos	> 1 m
Estratos gruesos	30 cm - 1m
Estratos medianos	10 cm - 30 cm
Estratos delgados	3 cm - 10 cm
Estratos muy delgados	1 cm - 3 cm
Láminas gruesas	3 mm - 1cm
Láminas delgadas	< 3 mm



Figura 14. Columna estratigráfica Sección Guina ESC: 1 : 500.





**5.6.2 Formación Chipaque en la sección Guina.** La Formación Chipaque representa un intervalo de 230 m con un cubierto de 140 m, compuesta por una sucesión muy gruesa de estratos medianos de arcillolitas negras y cafés con geometría tabular (**Fotografía 1**), es muy frecuente la laminación, que va de plana paralela a ondulada continua; estas láminas ocurren con mayor frecuencia en los niveles de arcillolitas negras manteniendo espesores del orden de 2 – 5 mm y tonalidades que varían de pardas a rojizas (**Fotografía 2**).

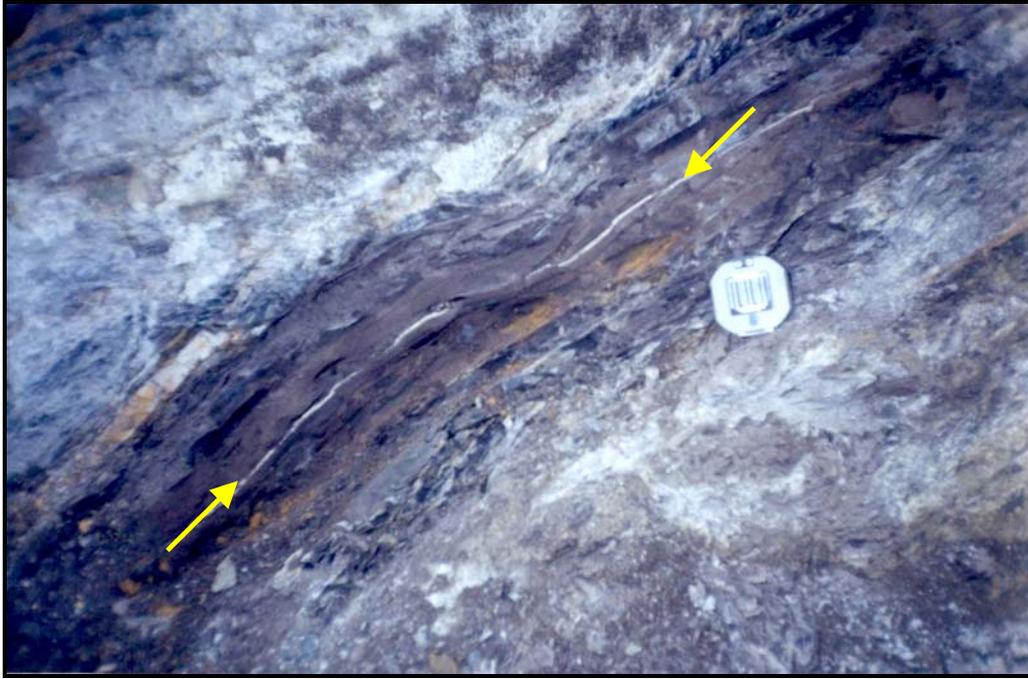
**Fotografía 1.** Formación Chipaque en el sector de Guina – Boyacá



La laminación incrementa su frecuencia y espesor hacia el tope de la sección, llegando a alcanzar hasta 1 cm (**Fotografía 2 y 3**). A 9 metros de la base de esta sección se manifiesta la primera ocurrencia de vestigios de azufre, asociada al nivel arcilloso negro (**Fotografía 4**).



**Fotografía 2.** Estilo de la laminación hacia el tope de la sección.



**Fotografía 3.** Estilo de la laminación hacia la base de la sección.





**Fotografía 4.** Vestigios de azufre en arcillolitas negras.



A partir de este punto y ascendiendo estratigráficamente dentro de la sección, se hace más frecuente la presencia de azufre en las capas de arcillolitas negras y la laminación plana paralela continua de 2 – 7 mm de espesor se restringe a los niveles de tonalidad café. Aproximadamente a 8 metros de la base de la sección, se observa la primera ocurrencia de pequeñas venillas y “bolsas” de 2 – 10 mm de espesor, que se encuentran rellenas con hidrocarburos pesados (**Fotografía 5**).

A 15 metros de la base de la sección, los niveles arcillosos negros se caracterizan por contener micas diseminadas y concreciones (nódulos) con dimensiones de 10 x 8 cm, las cuales se encuentran rellenas con material arcilloso y aumentan en tamaño y frecuencia progresivamente hacia el tope de la sección, alcanzando dimensiones de hasta 40 x 20 cm en esta formación (**Fotografía 6**).



**Fotografía 5.** Venillas rellenas con hidrocarburos pesados. Fm. Chipaque.



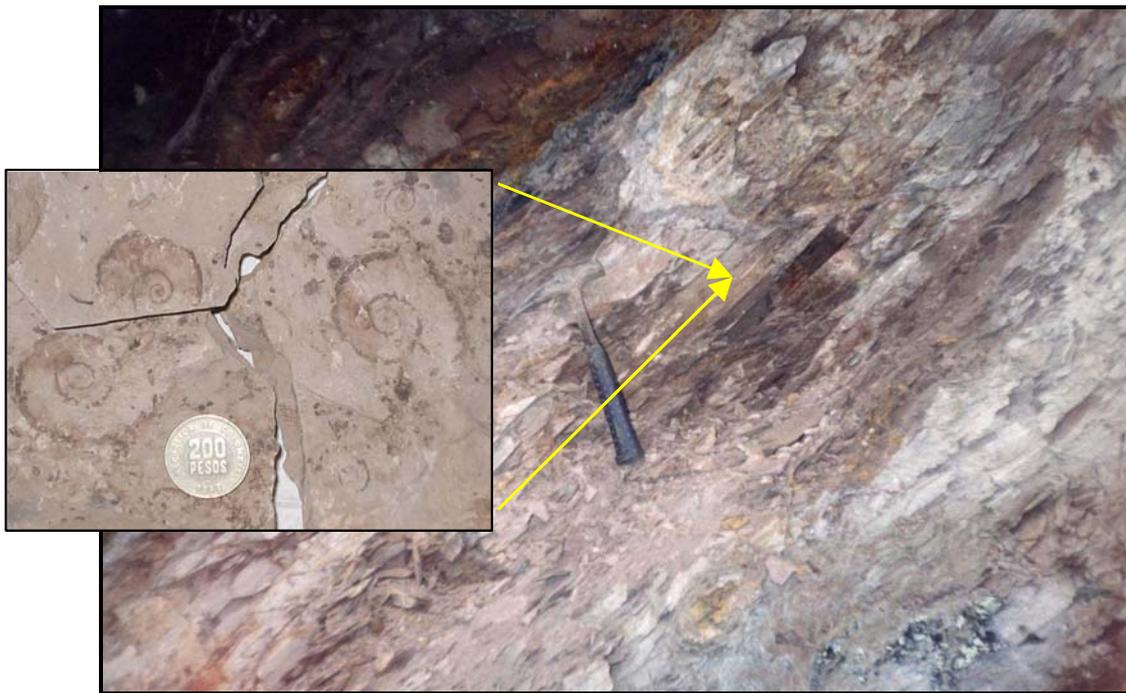
**Fotografía 6.** Concreciones (nódulos) hacia la base de la sección.





El contenido fósil en la Formación Chipaque, está restringido a un nivel superior de arcillolitas con laminación plana continua paralela de tonalidades pardas y blancas, con ocasional presencia de nódulos (**Fotografía 7**).

**Fotografía 7.** Nivel arcilloso con contenido fósil dentro de la sección.



**5.6.3 Formación La Luna en la sección Guina.** La Formación La Luna suprayace a la Formación Chipaque; en esta sección estratigráfica, la interfase entre las formaciones Chipaque y La Luna, está indicada por la presencia de una capa gruesa de lodolitas negras con pirita diseminada, contenido fósil y olor a hidrocarburos, sucesiones gruesas de estratos medianos de arcillolitas pardas claras y sucesiones gruesas de estratos medianos y gruesos de chert bandeado de tonalidades pardas y gris azulado.

Ocasionalmente se observan nódulos que alcanzan tamaños de 1 metro de diámetro. En esta formación fueron colectadas 3 muestras.



• **Rasgos estructurales de la sección Guina.** La sección Guina fue levantada al oeste de la falla de Onzága o falla de Boyacá (**Figura 11**), sobre el flanco Este de un sinclinal que es cortado por la falla (Sánchez, 2002 ).

Los datos estructurales en general a lo largo de la sección son:

Rumbo: N 25 E

Buzamiento: 50 NW

Adicionalmente se observa una dirección preferencial de diaclasamiento de rumbo: N 40 W que se mantiene constante en las formaciones Chipaque y La Luna.

• **Muestreo de la sección estratigráfica.** Se colectaron 46 muestras pertenecientes a las formaciones: Chipaque y La Luna, distribuidas de la siguiente manera:

43 muestras de la Formación Chipaque: 43 Arcillolitas.

3 muestras de la Formación La Luna: 1 Lodolita, 1 Chert, 1 Arenisca fosfática.

*Las formaciones Chipaque y La Luna corresponden cronológicamente en este sector (Páramo de Guina) al intervalo estratigráfico representado por las Formaciones Gachetá y Guadalupe en el Piedemonte Llano; según la nomenclatura propuesta por Fabr , 1984 para el sector de Paz de Rio y Caro et al., 2004 para el sector central del Piedemonte Llanero (Tabla 1).*

El procedimiento de muestreo sistemático fue realizado con base en las dimensiones de la sección, haciendo especial énfasis en el espesor estratigráfico de la Formación Chipaque, 43 muestras colectadas en un espesor neto de 90



metros. La Formación Chipaque fue muestreada aproximadamente, cada 2 metros.

Las muestras se recolectaron evitando fragmentos alterados dentro de las capas y / o mezclas con material de capas alternantes.

**5.6.4 Ambiente.** La geometría, la continuidad lateral de las capas y el estilo de laminación observados en la sección Guina así como la evaluación Geoquímica de las muestras colectadas, permiten interpretar un ambiente depositacional tipo plataforma marina, donde el sedimento no estuvo sometido a altas energías del medio (régimen de flujo de baja energía), lo cual favoreció la preservación de la materia orgánica.

5.6.5 Comportamiento termal de la Formación Chipaque en la Sección Guina y otros sectores de la Cordillera Oriental. El bajo grado de evolución termal de la materia orgánica en la sección Guina (según datos de Tmax) y en otros sectores de la cordillera, puede ser explicado como una consecuencia a la variedad de estructuras presentes a lo largo de la Cuenca Cordillera Oriental, las cuales han controlado de cierta manera la exposición de los bloques desplazados, al flujo térmico.

La Cuenca Cordillera Oriental se caracteriza por presentar grandes cabalgamientos de vergencia oriental con rumbo NNE-SSW, cabalgamientos menores de vergencia occidental, fallas de transferencia de rumbo WE y la influencia del movimiento sinistral de la falla de Bucaramanga en la Cordillera; adicionalmente, fallas normales de la etapa de rift que fueron tectónicamente invertidas, como las fallas de Boyacá y Soápaga, sistemas distintos que definen antiguos bloques levantados por su inversión (*Fajardo, 1998; ICP - GER, 1999*).



Estas fallas podrían ser, en parte, las estructuras que controlaron el desplazamiento de bloques que finalmente no fueron afectados por el flujo térmico que representó la evolución termal de la materia orgánica en rocas del Cretáceo (Chipaque Inferior, Churuvita y Tibasosa, las cuales, en algunos sectores de la zona axial de la Cordillera, presentan altos grados de madurez térmal con valores de  $R_o$  de 0,86 % y 2,9 % que corresponden al pico de generación y la zona de generación de gas respectivamente).

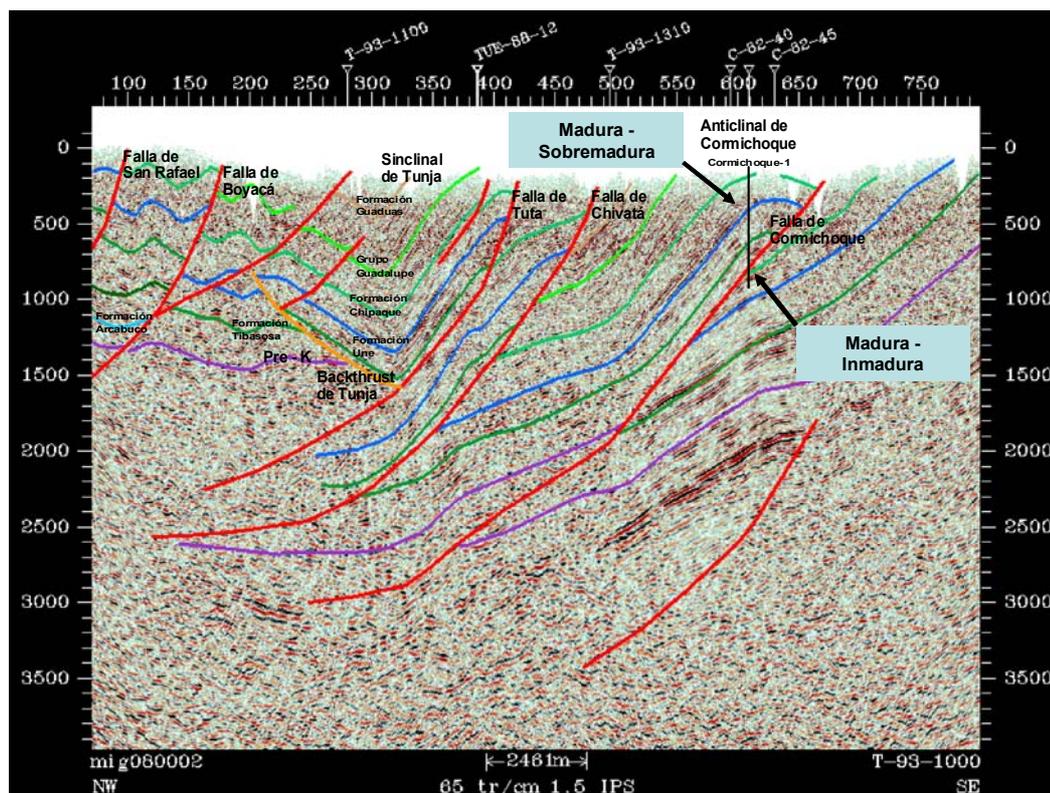
El efecto que ejercen estas estructuras sobre el posicionamiento de los bloques y la exposición de estos a la temperatura se observa en el pozo Cormichoque -1, en el cual, los datos de pirolisis reportados por Occidental (1997) indican que las escamas más someras ubicadas al oeste de la falla de Soápaga contienen rocas generadoras (formaciones Chipaque inferior, Churuvita) que se encuentran en el rango maduras - sobremaduras, pero después de los 3.900' estas rocas se encuentran en un estado maduro – inmaduro (**Figura 15**), como sucede también al norte de Tamauka - 1 en el Pozo Bolívar – 1 (Linares, 1999). En Tamauka - 1 el grupo Chipaque alcanza valores de sobremadura pero su grado de evolución termal disminuye hacia el tope (*op. cit.*).

Algunos resultados geoquímicos reflejan un alto grado de madurez termal de la materia orgánica en sectores de la Cordillera Oriental (Bloques: Lanceros, Laguna y Paz de Río); los valores de  $S_1$  y  $S_2$  cercanos a cero indican que estas rocas han agotado su potencial generador (Occidental, Ecopetrol y Braspetro, 1996), pero en la región Oeste del bloque Tunja (“*Hanging Wall*” de la falla de Boyacá), Para la parte más superior de la Formación Chipaque, se presenta una mayor cantidad de hidrocarburos residuales con valores cercanos a 4 mg HC / g roca (Occidental, Ecopetrol y Braspetro, 1996), lo que podría estar representando una menor exposición al régimen térmico que afectó las rocas que se encuentran en el



“Foot Wall” (Formación Chipaque en las escamas someras del pozo Cormichoque – 1 ); un comportamiento similar puede ser interpretado en el sector en el cual se encuentra la sección Guina, (al norte del bloque Tunja, sobre el hanging wall de la falla de Boyacá) en esta zona, Formación Chipaque presenta un buen potencial generador y adicionalmente, bajo grado de madurez termal; condiciones que pudieron ser favorecidas por el desplazamiento asociado al “salto de falla” a través de las fallas de Soapaga y Boyacá respectivamente.

**Figura 15.** Línea sísmica T-93-1000. Sabana de Bogotá - Cuenca Cordillera Oriental, mostrando la variabilidad en la madurez termal de la Formación Chipaque (Tomado de Linares, 1999).





### ✓ Implicaciones geoquímicas.

Como se mencionó anteriormente, los accidentes estructurales en la zona axial de la Cordillera Oriental, posiblemente han controlado la exposición de algunas secciones de la Formación Chipaque al flujo térmico lo cual puede verse representado en una variabilidad del estado geoquímico (termal) actual en dicha formación ya que algunos datos de pozo reflejan que se encuentra inmadura en lugares donde en afloramientos las muestras representan rocas sobremaduras, este es el caso del pozo Cormichoque - 1 en donde al pasar la Falla de Cormichoque la secuencia generadora de la escama más profunda es reportada inmadura, mientras la de la escama superior es reportada madura a sobremadura. El mismo comportamiento se observa en el pozo Bolívar - 1, en el cual, los datos geoquímicos dicen que la parte más superior de la Formación Chipaque es termalmente inmadura, contrastando con los datos obtenidos en Tamauka - 1 en donde la misma secuencia es reportada termalmente madura a sobremadura. Estos dos pozos se encuentran ubicados sobre la misma zona triangular formada por los sistemas de fallas de Soápaga y Esmeraldas (*op. cit.*).

Con base en el análisis de datos de Tamauka-1, Occidental (1997) sugiere una zona de generación de hidrocarburos o cocina de hidrocarburos en la porción somera de la Formación Chipaque en la zona triangular y debajo de los sistemas de Fallas de Soápaga y Esmeraldas sin aportar recomendaciones acerca de la secuencia del grupo Chipaque que se ha encontrado inmadura a ligeramente inmadura, tanto en Cormichoque - 1, como en Bolívar – 1 (Fajardo, 1998; ICP - GER, 1999). De esto se deduce la posibilidad de que exista una parte de la cuenca en donde el Grupo Chipaque este actualmente en la ventana de generación de hidrocarburos como lo identifica Occidental, Petrobras y Ecopetrol (1996) para la Formación Conejo en cercanías de Tunja.



La presencia de las secciones de la Formación Chipaque maduras – sobremaduras en la Cordillera Oriental, ha permitido interpretar que la mayoría de los hidrocarburos que se generaron fueron expulsados en el Terciario Temprano, antes de la Orogénia Andina y que solo en pocas áreas la generación tuvo lugar simultáneamente a la producción de las estructuras del Mioceno por eventos orogénicos (Occidental, Petrobras y Ecopetrol, 1996). Pero aun son poco consideradas las implicaciones de las porciones inmaduras a ligeramente maduras en escamas estructurales diferentes, como se observa en la Sección Guina.



## 6. MARCO TEÓRICO

La conversión del kerógeno a petróleo puede ser representada por medio de una serie de reacciones paralelas e irreversibles de primer orden, cuya velocidad es una función de la temperatura y de los parámetros cinéticos del kerógeno. Las variables cinéticas, reflejan el grado de reactividad de la materia orgánica y permiten simular los tiempos reales de generación de petróleo usando programas de simulación geoquímica bajo un régimen térmico dado.

Por otro lado, la comparación de parámetros geoquímicos de diversos aceites y extractos, permite establecer la procedencia y eventual correlación genética entre ellos. Tanto la simulación del proceso de transformación de la materia orgánica como la diferenciación de grupos de aceites y gases genéticamente relacionados, representan herramientas de gran utilidad para comprender la evolución de los sistemas petrolíferos y reducir en gran medida el riesgo exploratorio relacionado al sincronismo entre la generación del petróleo y la formación / destrucción de trampas.

### 6.1 MODELOS CINÉTICOS DE GENERACIÓN DE PETRÓLEO

La construcción de un modelo cinético conduce a una ecuación matemática que describe las velocidades a las cuales ocurren ciertas reacciones tales como la degradación térmica del kerógeno a hidrocarburos. Aplicados a la generación de hidrocarburos, los modelos cinéticos enlazan los procesos de transformación del kerógeno que ocurren en el sistema natural y sus simulaciones experimentales



(como la hidropirólisis y pirólisis Rock Eval); donde las altas temperaturas en el laboratorio compensan los cortos tiempos de calentamiento, los cuales en la naturaleza se dan a escalas de millones de años (Harwood, 1977; Lewan, 1979).

La aplicación de estos modelos en el estudio de sistemas petrolíferos (definición del sincronismo entre la generación de petróleo y la formación de las trampas), requieren la determinación de los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia) como datos de entrada para la simulación de la transformación del kerógeno. Teniendo en cuenta que la transformación del kerógeno a petróleo obedece a los principios de la cinética química de las reacciones de primer orden, en las cuales un único reactivo (A ) genera los productos (B y C):



En estas reacciones, la disminución relativa de la cantidad de reactivo es directamente proporcional al tiempo en que ocurre la reacción, conforme es expresado por la relación:

$$- dx/x = k dt \quad (2)$$

Donde x es la concentración del reactivo, k es la constante de velocidad y t es el tiempo. La velocidad de conversión (v) del reactivo en los productos también es proporcional a su concentración:

$$v = - dx/dt = kx \quad (3)$$

Por su parte, la constante de velocidad k, es función de la temperatura, conforme lo expresa la ley de Arrhenius:



$$k = A e^{(-E/RT)} \quad (4)$$

Donde, A es el factor de frecuencia o pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. Las variables cinéticas A y E son características de cada reactivo y se definen de la siguiente manera:

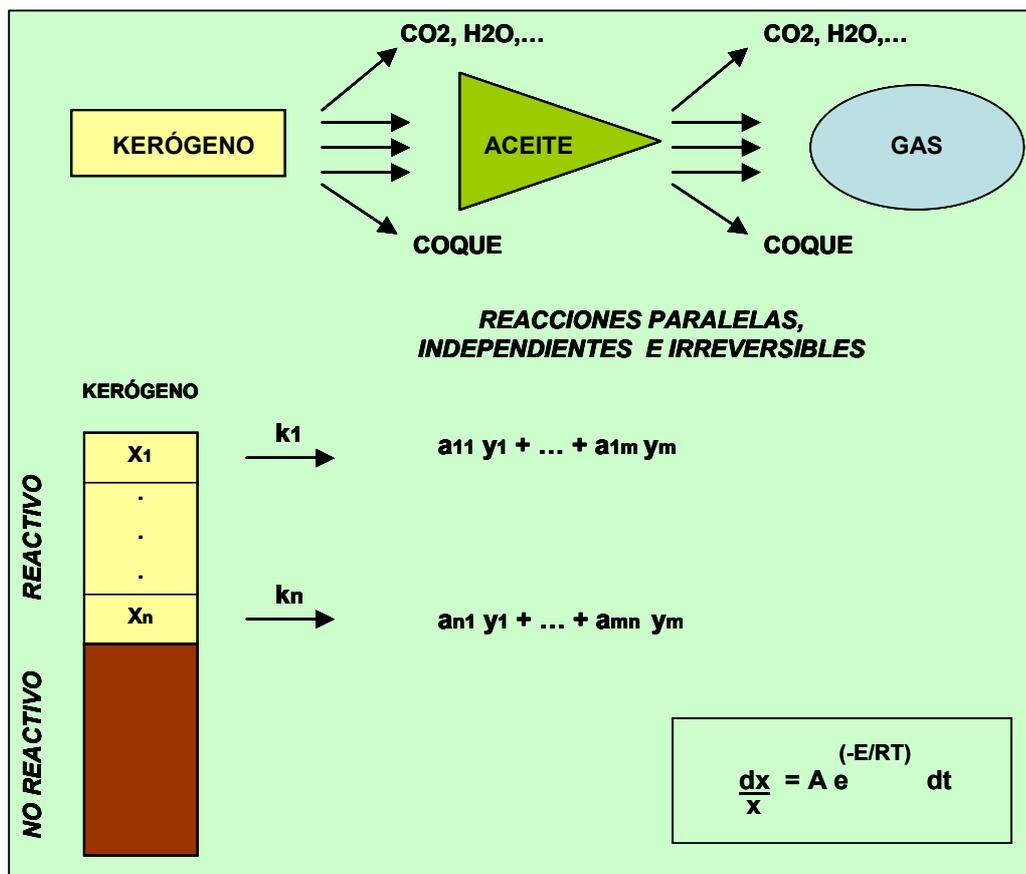
**Factor de frecuencia A (s<sup>-1</sup>)** : También denominado factor pre-exponencial, corresponde a la frecuencia a la cual ocurren los choques entre las moléculas.

**Energía de activación E (Kcal/mol)** : Cantidad de energía necesaria para que una reacción ocurra, puede ser comprendida como el “*umbral de energía*” por encima del cual, las reacciones químicas comienzan.

De acuerdo con el modelo cinético propuesto por Tissot y Espitalié, 1975; la conversión del kerógeno a petróleo y del aceite a gas, procesos conocidos respectivamente como “craqueo” primario y secundario, pueden ser simulados como una serie de reacciones químicas paralelas, independientes e irreversibles, que tienen, cada una, su propia velocidad de reacción (**Figura 16**). A cada reacción le corresponde un porcentaje del potencial generador de la roca, expresado bajo la forma del índice de hidrógeno (Goncalves et al., 2001). Pero lo que aquí se denomina “*reacción*”, constituye en realidad la suma de pseudo – reacciones con energías de activación aparentes.



**Figura 16.** Esquema del modelo cinético de la conversión del kerógeno en petróleo.  $x$  = potencial de cada reacción,  $k$  = constante de velocidad de cada reacción,  $a$  = masas de las fracciones producidas,  $y$  = fracciones producidas,  $n$  = número de reacciones,  $m$  = número de fracciones,  $A$  = factor de frecuencia,  $E$  = energía de activación,  $R$  = constante universal de los gases,  $T$  = temperatura,  $t$  = tiempo.



Modificado de Tissot y Espitalié (1975).

Partiendo de los modelos cinéticos globales (Tissot y Espitalié, 1975), desarrollos posteriores han permitido describir los procesos de craqueo primario y secundario dividiendo los productos generados en distintas clases de compuestos (ej. C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>, etc.), cada cual con potencial generador y distribución de energías de



activación características (Espitalié, 1988; Ungerer, 1990; Behar, 1997). Estos desarrollos más recientes, conocidos como modelos cinéticos composicionales, permiten predecir la composición y propiedades físicas de los hidrocarburos formados.

**6.1.1 Determinación de los parámetros cinéticos del kerógeno.** La determinación de los parámetros cinéticos ha sido efectuada mediante el uso de diversos métodos de pirólisis, en sistema cerrado o abierto, con o sin agua (Espitalié, 1988; Castelli, 1990; Shcenk y Horsfield, 1993). La pirólisis anhidra en medio abierto es la técnica experimental más usada por la industria petrolera para la determinación de los parámetros de las reacciones de “craqueo” primario (Ungerer, 1984, 1990 y 1993; Braun y Burnham, 1987; Espitalié, 1993). Sin embargo, este tipo de pirólisis no reproduce precisamente la forma en la cual las reacciones tienen lugar en la naturaleza, ya que el producto generado no presenta exactamente la misma composición que el petróleo (Lewan, 1985). A pesar de esta limitación, la aplicación de los parámetros cinéticos obtenidos por medio de esta técnica en estudios de modelamiento de cuencas reproduce bien las observaciones hechas sobre series de muestras naturales (cantidad de extractos residuales, potenciales residuales, etc.) (Ungerer, 1990; Forbes, 1991, Burrus, 1996).

- **Parámetros cinéticos derivados de la Pirólisis “anhidra”.** A partir del análisis de los datos experimentales de pirólisis Rock Eval realizadas a diferentes tasas de calentamiento, se obtienen los parámetros cinéticos por medio de la optimización de funciones matemáticas las cuales, obedecen a las formulaciones de la cinética de primer orden y la ley de Arrhenius (ver procedimiento en el capítulo 8). Algunos de los autores mencionados anteriormente, usan una distribución de energías de activación discretas y un único factor de frecuencia. Otros autores (Quigley, 1987; Braun y Burnham, 1987), usan una distribución gaussiana de energías de activación y un factor de frecuencia. Además de no



existir argumento teórico que indique que la distribución de las energías de activación es estrictamente gaussiana se encontró que una distribución discreta explica mejor los resultados de laboratorio (Burnham, 1987 y 1988). No obstante, cabe mencionar que el modelo cinético de reacciones paralelas de primer orden no describe de manera adecuada la conversión de algunos casos específicos (carbones, kerógenos algales)(Goncalves et al., 2001).

La determinación de los parámetros cinéticos puede ser afectada por las condiciones analíticas (gas de arrastre, tasas de calentamiento, etc.) y por el proceso de optimización numérica, por tales motivos, los procedimientos de adquisición y tratamiento de datos deben ser rigurosos (Jarvie, 1991; Sundararaman, 1992, Espitalié, 1993). Otro factor que influye en la determinación de parámetros cinéticos por medio de pirólisis es el grado de madurez termal de la materia orgánica ya que en muestras muy inmaduras (con valores de reflectancia de vitrinita menores que 0,4% Ro) la producción de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NSO, etc., afecta la medición del potencial generador, y en muestras maduras, una parte de este potencial ya fue convertido (Espitalié, 1993).

El uso de muestras de roca total o de kerógeno aislado, representa un motivo de controversia adicional ya que, por una parte, el uso de la muestra total preserva las condiciones naturales de la roca mientras que el empleo del kerógeno aislado evita efectos de adsorción y/o catalíticos de la matriz mineral sobre los productos generados y el kerógeno respectivamente (Dembicki, 1992). Sin embargo, algunos estudios han demostrado que para rocas generadoras con altos contenidos de carbono orgánico (>2%), las diferencias entre los parámetros cinéticos obtenidos en roca total y kerógeno son mínimas (Pelet, 1994; Reynolds y Burnham, 1995).



- **Parámetros cinéticos derivados de la pirólisis “hídrica”**

La cinética de generación de aceite es determinada experimentalmente y aplicada a la historia termal - enterramiento para determinar el tiempo y los volúmenes de generación de aceite de una determinada roca generadora dentro de un sistema petrolífero. La aplicación de los parámetros cinéticos de generación de aceite a dicha historia termal es conseguida normalmente mediante el uso de la relación de Arrhenius:

$$f(\epsilon) = [ A_o \exp \{ - E_a / RT \} ] t \quad (5)$$

Esta expresión corresponde a una función de la cantidad de aceite generado  $[f(\epsilon)]$  a un tiempo de calentamiento (t) y temperatura absoluta (T). Considerando la constante de los gases ideales (R), un factor de frecuencia ( $A_o$ ) y una energía de activación ( $E_a$ ). Los valores de tiempo y temperatura son determinados con base en la historia termal – enterramiento y los parámetros cinéticos  $E_a$  y  $A_o$ , son determinados experimentalmente a partir de la materia orgánica contenida en una roca generadora (Lewan, 2002).

En el presente trabajo fueron empleados dos métodos experimentales para la determinación de parámetros cinéticos: pirólisis no-isotermal en sistema abierto (Capítulo 9) y mediante hidropirólisis en experiencias independientes bajo condiciones isotermales. En este último, los parámetros cinéticos fueron determinados con base en las cantidades de aceite expulsadas en cada experimento de hidropirólisis, siguiendo la metodología empleada por Lewan, 1985 sobre muestras de la Formación Phosphoria y Shale Woodford, donde se asumió que la cantidad de aceite expulsado representa una función de primer orden, con  $f(\epsilon)$  en la ecuación 5 siendo expresado como:

$$f(\epsilon) = \text{Ln} \{ 1/[1-X] \} \quad (6)$$



Donde  $X$  es la fracción de aceite expulsado generado a una temperatura específica y también hace referencia a la tasa de transformación.

La determinación de esta fracción ( $X$ ) requirió el conocimiento de la máxima cantidad de aceite expulsado desde la roca generadora.

La máxima generación de aceite en el presente estudio ocurrió en el experimento realizado a 340 °C durante 72 horas sobre la muestra G3M8 de la Formación Chipaque (capítulo 10). Empleando esta máxima generación y asumiendo una función de primer orden (ecuación 6), las constantes de velocidad ( $k_T$ ) resultantes para cada temperatura experimental fueron determinadas mediante la expresión:

$$k_T = ( \text{Ln} \{ 1 / [1 - X_T] \} ) / t \quad (7)$$

donde  $t$ , es 72 horas para estos experimentos y  $X_T$ , es la fracción de reacción que ocurre a una temperatura  $T$ . Combinando la expresión de Arrhenius (ecuación 5) con la función de primer orden (Ecuación 7) se tiene la expresión :

$$k_T = ( \text{Ln} \{ 1 / [1 - X_T] \} ) / t = A_o \exp \{ -E_a / RT \} \quad (8)$$

Los parámetros cinéticos  $E_a$  y  $A_o$  pueden ser derivados graficando el logaritmo natural de las constantes de velocidad versus el recíproco de su temperatura ( $1/T$ ). la relación lineal que resulta de este tipo de gráfica define la  $E_a$  a partir de la pendiente y el  $A_o$  de la intercepción (**Figura 34**).

**6.1.2 Comportamiento cinético de los kerógenos clásicos y la variabilidad de las rocas madres.** Actualmente se conoce que los parámetros cinéticos son función de la composición química y de los tipos de enlaces presentes en las moléculas de un kerógeno. Por lo tanto la distribución de energías de activación y los factores de frecuencia que describen el “craqueo térmico” del kerógeno son



también útiles en su caracterización. Esta dependencia entre la composición química y el comportamiento cinético es claramente demostrada en los tipos “clásicos” de kerógenos (Tissot y Espitalié, 1975; Tissot, 1987).

**En el kerógeno tipo I (Figura 17a)**, el carácter prácticamente unimodal de la distribución de energías de activación (54Kcal/mol para un  $A = 1.026 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ) debe reflejar la relativa homogeneidad de los tipos de enlaces químicos, esencialmente C-C. Este tipo de kerógeno está compuesto por una gran cantidad de material lípido, particularmente cadenas alifáticas; la baja cantidad de oxígeno presente se encuentra principalmente en los enlaces de éster. A temperaturas de pirólisis mayores que 550 °C, produce un alto rendimiento de compuestos volátiles y/o extraíbles, comparado con cualquier otro tipo de kerógeno (hasta 80% en peso para muestras inmaduras) y de manera similar, un rendimiento de aceite más alto (Tissot y Welte, 1984).

**El kerógeno tipo II (Figura 17b)**, por contener mayor cantidad de heteroátomos (O, S, etc.) tiene una mayor diversidad de tipos de enlaces y por tanto presenta una distribución más amplia de energías de activación (44 - 60 Kcal/mol). La energía de activación a la cual se relaciona la mayor parte del potencial generador, es de 52 kcal/mol (valor inferior a la del kerógeno tipo I). El kerógeno tipo II, normalmente se encuentra relacionado con los sedimentos marinos en los que la materia orgánica autóctona, derivada de una mezcla de fitoplancton, zooplancton y microorganismos (bacterias) se ha depositado en un ambiente “reductor”. Con relación al kerógeno tipo I, el kerógeno tipo II contiene una proporción ligeramente menor de materia “lábil” (reactiva), lo cual da como resultado un potencial genético ligeramente menor.

**En el kerógeno tipo III (Figura 17c)**, la presencia de diversos tipos de enlaces con predominio de aquellos con mayor estabilidad térmica, resulta en una distribución amplia pero con valores de energías de activación más elevados. (50



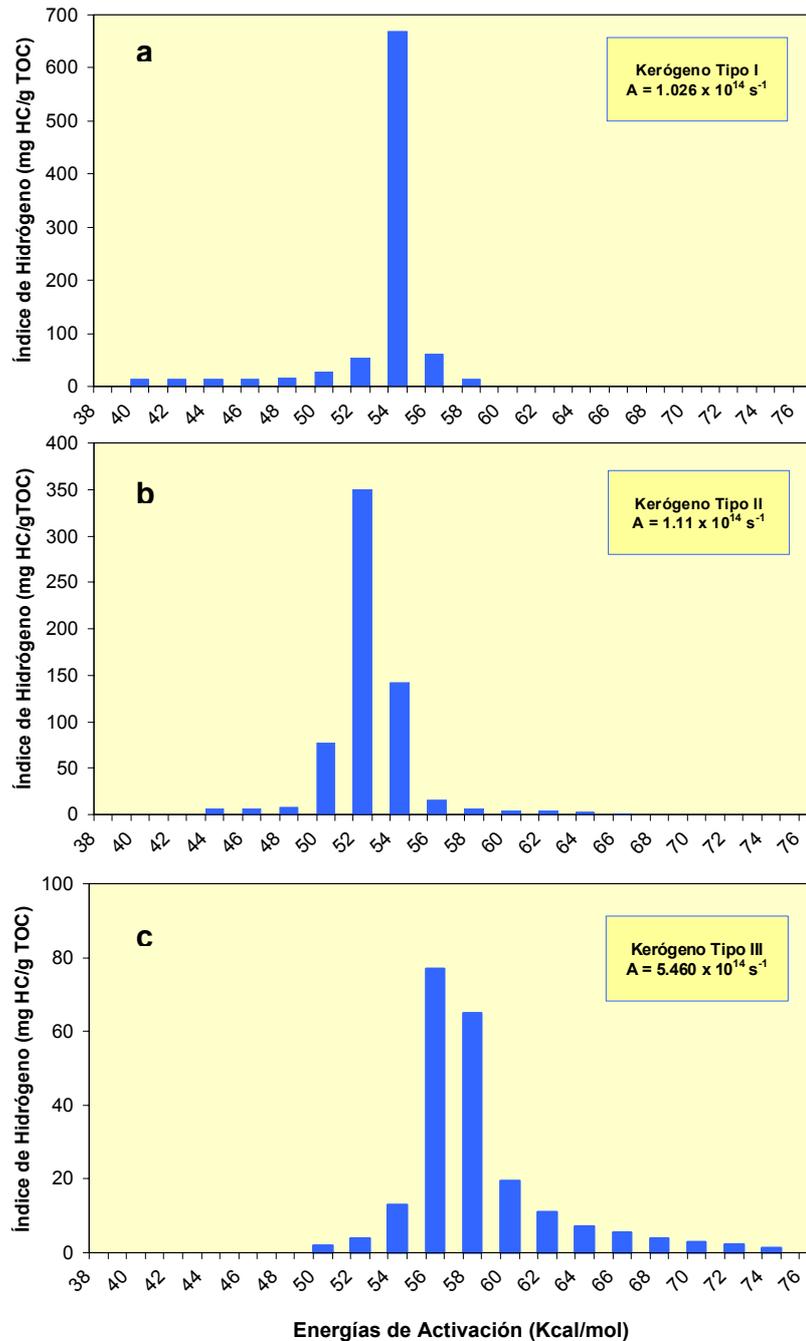
- 74 kcal/mol). Este tipo de kerógeno se deriva esencialmente de plantas continentales y contiene gran cantidad de detritos vegetales identificables. La presencia de material orgánico lábil es aún menor que en los otros dos tipos y su potencial genético es bajo. Como resultado de esto, la cantidad total de aceite generado es relativamente pequeña (Tissot y Welte, 1984).

Las diferencias del comportamiento cinético entre los distintos tipos de kerógeno, tienen importantes efectos sobre el tiempo de generación del petróleo, ya que frente a la misma historia térmica ellos reaccionan de manera distinta. Debido a la distribución de energías de activación el kerógeno tipo II empieza a transformarse más temprano y su historia de generación es más larga comparada con la del kerógeno tipo I, cuya distribución de energías unimodal resulta en una historia de generación prácticamente “instantánea”. Por su parte, los altos valores de energías de activación del kerógeno tipo III conducen a una historia de generación más tardía (Goncalves et al., 2001).

No obstante, Tegelaar y Noble, 1994, reconocieron en 71 rocas madres, siete patrones de distribuciones de energías de activación con comportamientos independientes de su clasificación según sus índices de hidrógeno como kerógenos tipos I, II y III. Estos autores sugieren que la distribución y magnitud de energía de activación reflejan la proporción relativa de los diferentes tipos de biomacromoléculas preservadas durante la diagénesis y el contenido de azufre orgánico.



**Figura 17.** Distribución de energías de activación de los kerógenos clásicos. Cada energía corresponde a una pseudo-reacción del proceso de conversión del kerógeno, la cual posee una fracción del potencial generador de la roca, expresado como índice de hidrógeno.



Tomado de Tissot y Welte, (1984).



Otros trabajos (Tissot, 1987; Araujo y Triguís, 1994; Tomic, 1995) también han demostrado que altos contenidos de azufre orgánico resultan en valores de energías de activación más bajos, posiblemente debido al hecho de que los enlaces C-S son más débiles que los enlaces C-C (Goncalves, 2001).

## 6.2 CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

En geoquímica orgánica aplicada a la exploración de petróleo, la caracterización de aceites crudos se realiza con el fin de emplear los resultados en la comparación y correlación entre crudos y rocas generadoras como medio para determinar su grado de evolución, el cual, está basado en la información química y estructural de los compuestos que constituyen el aceite, en especial, aquella que proporciona información genética. Otras propiedades adicionales que pueden ser determinadas para la caracterización de aceites son: densidad, viscosidad, índice de refracción etc. El análisis del aceite o bitumen por cromatografía líquida, permite evaluar la distribución de los diferentes compuestos según la estructura química. Dentro de cada grupo estructural, la identificación de compuestos específicos, se obtiene mediante cromatografía gaseosa y espectrometría de masas. Estos métodos instrumentales son favorables para el análisis de bitumen y aceite, ya que emplean pequeñas cantidades de muestra.

**6.2.1 Composición del crudo.** La composición general de un crudo se puede definir entre otras, por la proporción de las fracciones mayores:

**Hidrocarburos saturados**, que consisten en n-alcanos (lineales) y ramificados (parafinas) y cicloalcanos (naftenos). La cantidad de alcanos normales depende especialmente de la naturaleza de la materia orgánica original (los hidrocarburos saturados están en el rango  $C_1 - C_{40}$ ).



**Hidrocarburos aromáticos**, incluyen a los aromáticos puros, cicloalcanoaromáticos (naftenoaromáticos) y compuestos cíclicos de azufre, normalmente derivados de benzotiofeno (su abundancia total se puede evaluar aproximadamente a través del contenido de azufre de la fracción aromática).

**Resinas y asfaltenos**, formada por la fracción policíclica, de alto peso molecular de los crudos, en las que se incluyen átomos de N, S y O. Los asfaltenos son insolubles en alcanos ligeros, y precipitan con el hexano normal. Las resinas son más solubles, pero, de manera similar, son bastante polares y se retienen en alúmina cuando se realiza la cromatografía líquida (Tissot y Welte, 1982; Peters y Moldowan, 1993).

### 6.3 CORRELACIÓN ROCA – ACEITE Y ACEITE – ACEITE

Correlacionar geoquímicamente los aceites y las rocas generadoras, implica reconocer el grado de similitud composicional que existe entre cada uno de ellos (aceite-bitumen extraído, aceite-aceite). El grado de similitud hereditaria puede medirse con base en análisis de carbono isotópico, relaciones de compuestos individuales (biomarcadores), contenido de S, Ni, V; entre otros. Sin embargo, el uso de los biomarcadores es ventajoso, comparado con los otros parámetros debido a la gran cantidad de compuestos que pueden ser usados en la correlación. Los principales productos estudiados en la correlación son el kerógeno insoluble de la roca generadora, el bitumen extraíble de dicha roca y los hidrocarburos depositados (aceite, condensado o gas), derivados presuntamente de esta roca generadora.

La correlación entre el aceite y la roca generadora, es compleja, debido a procesos de migración o dentro del yacimiento que pueden alterar parcialmente la composición de un aceite con relación al bitumen correspondiente a la roca la roca generadora. Los crudos depositados se enriquecen intensamente con



hidrocarburos saturados, y más moderadamente con aromáticos, agotándose en compuestos polares de N, S, O, en comparación con el bitumen de la roca generadora. Esto ocurre porque las moléculas polares más pesadas como los asfaltenos y las resinas, son adsorbidas fuertemente por la roca generadora y difícilmente pueden ser expulsadas a las rocas conductoras (carrier beds) y luego al yacimiento; lo cual indica que la distribución común de los constituyentes en el crudo esta controlada por el potencial de adsorción de las fracciones frente a la matriz mineral de las rocas, es decir, los hidrocarburos saturados menos polares son más frecuentes en el crudo, luego siguen los aromáticos y benzotiofenos; siendo los asfaltenos menos abundantes, seguido por las resinas más polares y de más fácil adsorción. En consecuencia, los hidrocarburos saturados y aromáticos son los más apropiados para la correlación aceite roca generadora (Tissot y Welte, 1982).

Otra complejidad en el proceso de correlación, consiste en establecer la diferencia entre los efectos causados por la madurez termal en la roca fuente y en la composición del petróleo. Los parámetros de composición adecuados para la correlación deben, preferiblemente no estar afectados por procesos como migración, alteración térmica y bacterial, así como disponer de suficientes distribuciones características de los compuestos en la roca generadora y el aceite, para permitir la diferenciación de cada uno de ellos. El grado de similitud permitirá luego demostrar, sugerir, o desaprobar, una relación entre el aceite y la roca generadora (Tissot y Welte, 1982). Indiferente de los parámetros empleados en la correlación, una *correlación positiva* no prueba necesariamente que las muestras están relacionadas, mientras que un resultado *negativo* es evidencia fuerte de la carencia de parentesco entre las muestras (Peters y Moldowan, 1993).



## 6.4 BIOMARCADORES

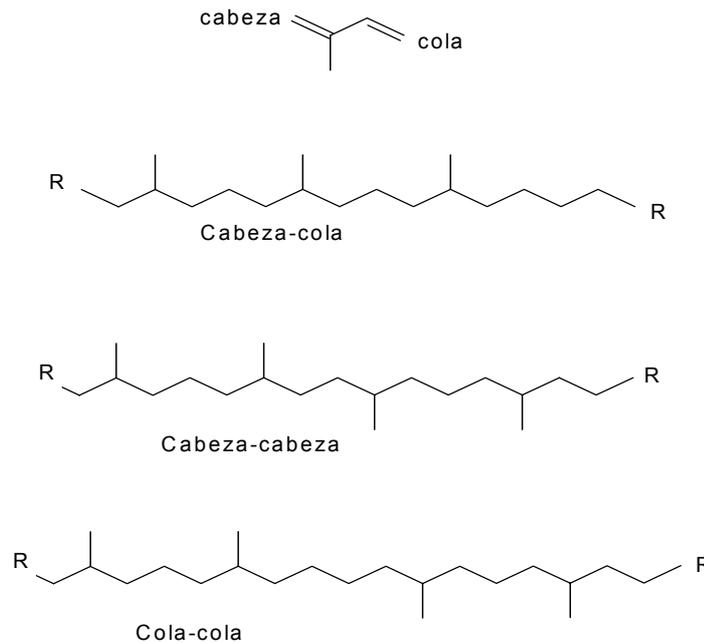
Los biomarcadores son un grupo de compuestos, principalmente hidrocarburos, encontrados en aceites, extractos de roca, de sedimentos recientes y extractos de suelo. Los biomarcadores, a diferencia de los demás compuestos presentes en aceites, pueden ser denominados: “*Fósiles Moleculares*”; los cuales sirven como indicadores biológicos proporcionando información acerca de los tipos de organismos que contribuyen a la materia orgánica incorporada en los sedimentos. Estas moléculas aunque se encuentran en cantidades pequeñas, dan información relacionada tanto al origen como a los procesos responsables de la formación de hidrocarburos, de esta manera, se pueden emplear en caracterización, correlación y / o reconstrucción del medio de depósito.

Cualquiera que sea el grupo de compuestos seleccionado para una correlación, debe ser fácil de separar y caracterizar además de poseer propiedades fisicoquímicas similares (polaridad, solubilidad y peso molecular). Con base en estos criterios, los biomarcadores o fósiles geoquímicos de la fracción de hidrocarburos saturados, son los más indicados para realizar la correlación (Jhons, 1986; Waples. y Machihara , 1991; Philp, 1985).

**6.4.1 Isoprenoides acíclicos.** Los isoprenoides son compuestos formados biosintéticamente a partir de unidades isopreno (**Figura 18A**). Existen tres tipos principales de isoprenoides acíclicos presentes en aceites y extractos de rocas generadoras. Los más abundantes son los isoprenoides regulares, los cuales enlazan cabeza-cola (**Figura 18B**) e incluyen compuestos tales como el farnesano (C<sub>15</sub>), pristano (Pr-C<sub>19</sub>), fitano (Ph-C<sub>20</sub>) y otros posteriores al C<sub>40</sub>, los isoprenoides que enlazan cola-cola (**Figura 18D**), y un tercer tipo, el cual ha sido observado en bacterias termofílicas (De Rosa, 1977 en Philp, 1985) y aceites crudos (Moldowan y Seiffert, 1979 en Philp, 1985) que enlaza cabeza-cabeza (**Figura18C**) (Philp, 1985; Waples. y Machihara , 1991).



**Figura 18.** a. Unidad de isopreno; b. Estructura formada por unidades de isopreno enlazadas cabeza-cola; c. Estructura formada por unidades de isopreno enlazadas cabeza-cabeza.; d. Estructura formada por unidades de isopreno enlazadas cola-cola.



Tomado de Philp (1985).

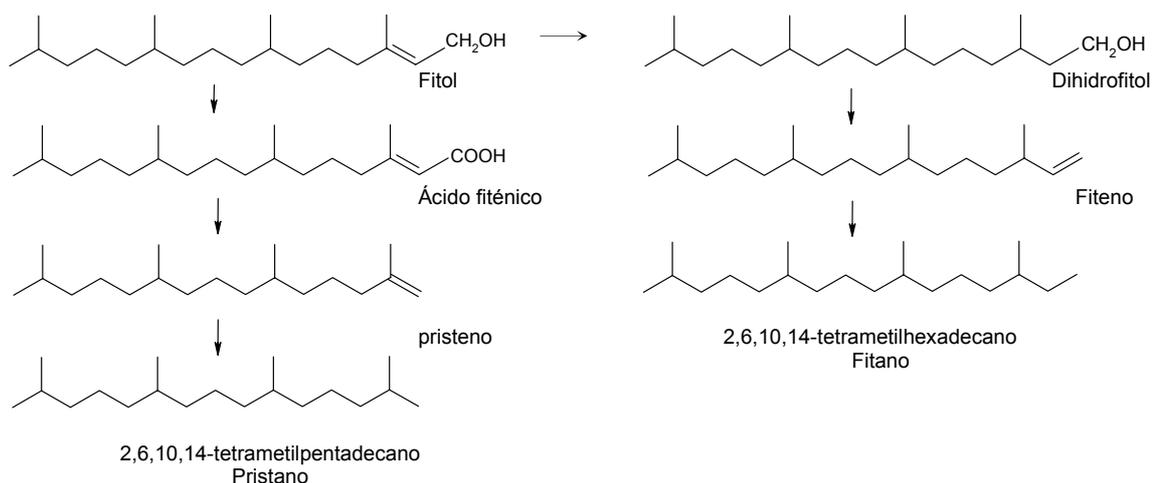
En la naturaleza, el fitol es probablemente el isoprenoide acíclico más abundante en la biosfera y se considera como fuente de isoprenoides con 20 o menos átomos de carbono, entre los cuales se consideran el pristano y fitano. La formación del pristano ocurre, por medio de varias reacciones de oxidación y descarboxilación, mientras que la formación del fitano transcurre por reacciones de hidrogenación y deshidratación (**Figura 19**) (Illich, 1983 en R. P. Philp, 1985; Jhons, 1986; Peters y Moldowan, 1993).

La descomposición del fitol, incluye una serie de reacciones con muchos productos intermedios y finales, formados bajo diversas condiciones. No obstante, la complejidad de las reacciones, la relación entre estos dos isoprenoides se



considera una guía útil para determinar que las muestras con  $Pr / Ph < 1$ , muy probablemente se depositaron en un ambiente reductor y las muestras con relación  $Pr / Ph > 1$  en un ambiente oxidante tales como turbas pantanosas. (Illich, 1983 en R. P. Philp, 1985; Johns, 1986; Peters y Moldowan, 1993). Esta relación ha sido usada durante muchos años como un indicador de ambientes depositacionales de la materia orgánica que conforma las rocas generadoras de hidrocarburos, idea originalmente propuesta por Brooks, 1969 y posteriormente desarrollada por Powell y Mckirdy (1973).

**Figura 19.** Reacciones propuestas en la formación del pristano y fitano.



Tomado de Johns, 1986.

El análisis de estos compuestos se realiza utilizando cromatografía de gases, empleando patrones en la identificación de los compuestos, o cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) en el reconocimiento (Philp, 1985; Peters y Moldowan, 1993; Johns, 1986).

Otros parámetros adicionales derivados de análisis por cromatografía de gases, incluyen la parafinas normales  $n-C_{17}$  y  $n-C_{18}$  y los isoprenoides regulares pristano



y fitano, son:  $Pr/n-C_{17}$  y  $Ph/n-C_{18}$ . El parámetro  $Pr/n-C_{17}$  fue empleado por Lijmbach (1975) en estudios de correlación y determinación de ambientes de depositación, en el que sugiere valores menores que 0.5 en aceites y extractos de roca derivados de materia orgánica depositada en ambientes con presencia de oxígeno (óxicos) y mayores que 1 para hidrocarburos derivados de materia orgánica depositada en ambientes anóxicos; en esta relación los valores entre 0.5 y 1.0 podrían indicar alguna heterogeneidad en la condiciones óxicas del ambiente de depósito. Adicionalmente, la relación  $Ph/n-C_{17}$  proporciona información acerca de la madurez de la materia orgánica ya que decrece significativamente con el incremento en el grado de madurez termal, al igual que la relación  $Pr/n-C_{18}$ ; debido a que en él craqueo de la materia orgánica se generan en mayor proporción las n-parafinas  $n-C_{17}$  y  $n-C_{18}$  que los isoprenoides (Welte et al., 1975; Peters y Moldowan, 1993).



## 7. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

En el presente capítulo se hace mención de cada una de las técnicas instrumentales empleadas como mecanismos para generar, cuantificar, evaluar y caracterizar las fases orgánicas, en el proceso de maduración realizado sobre la muestra de roca generadora de la Formación Chipaque (G3M8); así como de algunas especificaciones técnicas de los equipos empleados en la fase experimental.

### 7.1 HIDROPIRÓLISIS

La hidropirólisis se fundamenta en la generación y expulsión de hidrocarburos de muestras de rocas ricas en materia orgánica, simulando las condiciones naturales de generación en un tiempo corto. Esta técnica permite, que el aceite y gas que son expulsados de la roca madre, sean separados de ésta por “flotabilidad” como ocurre en la naturaleza.

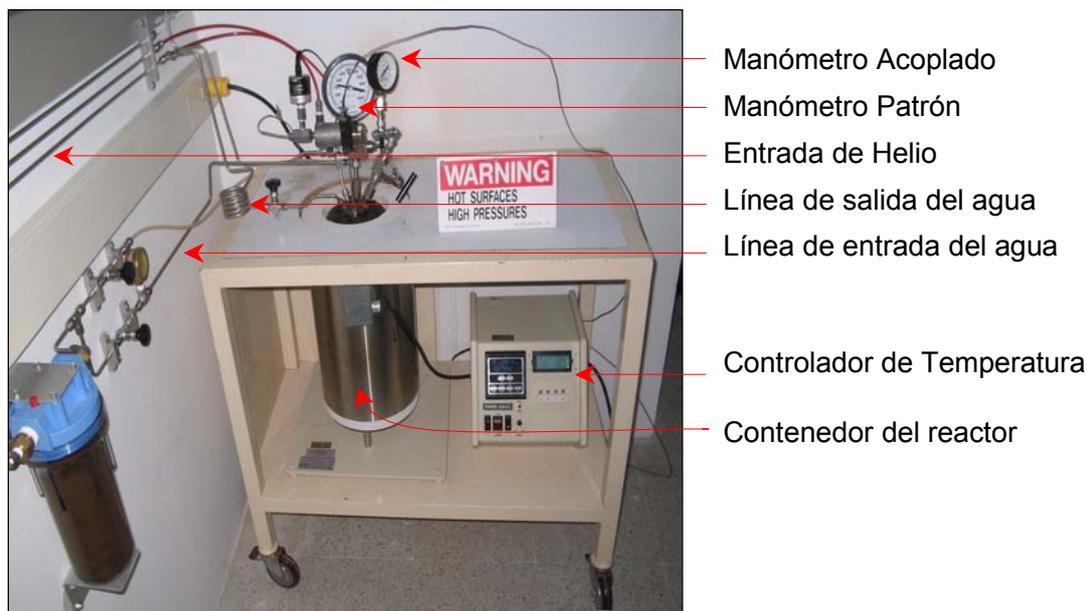
El aceite expulsado dentro del sistema de hidropirólisis, forma una “*película*” sobre la superficie del agua, de donde puede ser recuperado y cuantificado al término de cada experimento (Lewan, 1985; Tanja, 1987). El gas, bitumen y residuo sólido pueden ser igualmente recuperados y cuantificados para adquirir información acerca de las etapas y la cinética de generación de hidrocarburos. La serie de reacciones involucradas en la generación de hidrocarburos mediante hidropirólisis es mencionada y descrita en el capítulo 10 a partir de los principios teóricos



propuestos por Lewan (1994), Brady (1982) y la base de datos obtenida en la fase experimental.

**7.1.1 Reactor de hidropirólisis.** El reactor empleado en la hidropirólisis es un equipo Parr Series 422, el cual proporciona todas las características necesarias para el manejo seguro de las reacciones líquido-gas a presiones y temperaturas moderadas. Está diseñado para uso en laboratorios, equipado con un sistema de enfriamiento (circulación de agua), un calentador eléctrico con control automático de temperatura, ajustes para agregar o retirar líquidos y / o gases durante su funcionamiento y dispositivos para monitorear las temperaturas y presiones de reacción (**Fotografía 8**).

**Fotografía 8.** Montaje del reactor Parr series 422.



Este reactor puede operarse a temperaturas hasta de 600°C, lo que equivale a operar a presiones de 6000 psi. En cuanto a los límites máximos de presión y temperatura cuando se trabaja con agua, las presiones permisibles de operación, cambian significativamente. Para límites específicos de presión a determinadas



temperaturas de operación, el fabricante sugiere las siguientes relaciones (Tabla 7).

**Tabla 7.** Volúmenes de líquidos y presiones de vapor para el agua en un recipiente cerrado a elevadas temperaturas.

T (°F)	T (°C)	Vol. específico de Líquido cu .ft/lb	Presión de Vapor Psig (galga)	Volumen de Multiplicación Sp.Vt/Sp.V77f	Incremento de Volumen %
77	25	.01607	---	1.00	0
212	100	.01672	0	1.04	4
392	200	.01853	211	1.15	15
482	250	.0201	562	1.25	25
540	282	.0215	948	1.34	34
572	300	.0225	1230	1.40	40
610	321	.0241	1650	1.50	50
660	349	.0278	2350	1.73	73
685	363	.0315	2780	1.96	96
700	371	.0369	3071	2.30	130
702	372	.0385	3120	2.40	140
704	373	.0410	3160	2.55	155
<b>705</b>	<b>374</b>	.0503	3190	3.13	213

	Temperatura Crítica del agua
--	------------------------------

Datos tomados de Keenan & Keyes “Thermodynamic Properties of Steam”, John Wiley & Sons; New York (1999).

## 7.2 PIRÓLISIS ROCK-EVAL

El método Rock Eval consiste en estimar el potencial petrolífero de muestras de roca mediante pirólisis de acuerdo a un patrón de temperaturas programadas (**Fotografía 9**). Este equipo provee parámetros de gran aplicación en la industria petrolera, ofreciendo las siguientes ventajas:



*Determinación de carbono:*

- ✓ Mejora la caracterización de rocas generadoras carbonatadas.
- ✓ Detección de tipos de carbonatos.
- ✓ Favorece la caracterización de hidrocarburos en reservorios carbonatados.

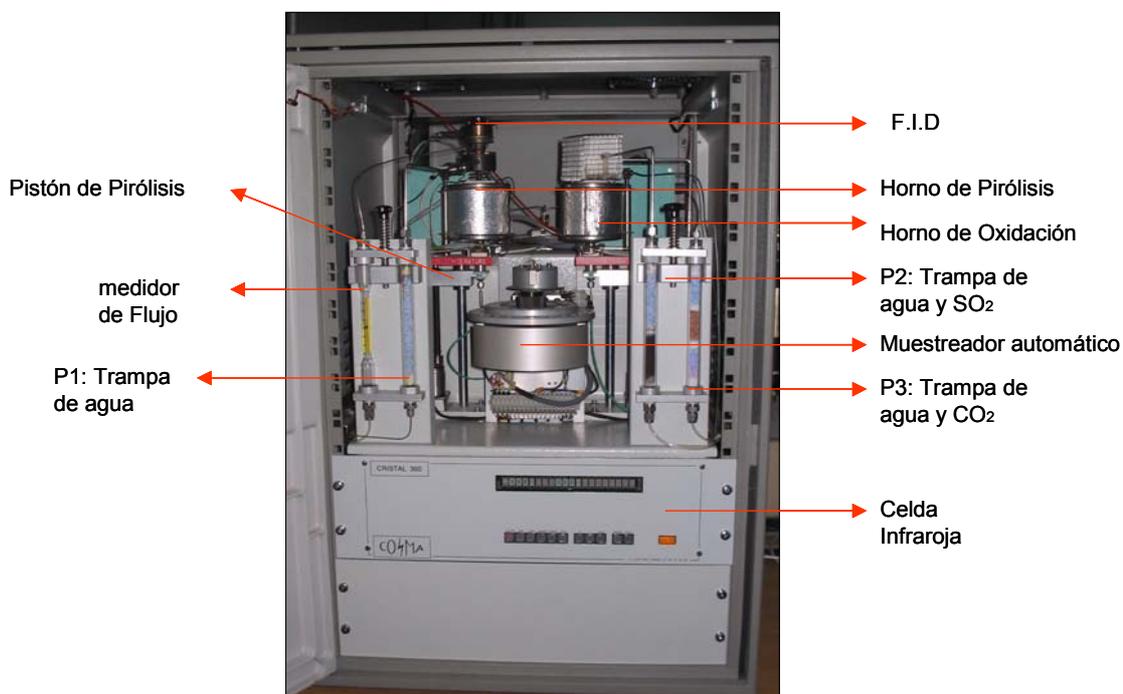
*Índice de oxígeno:*

- ✓ Impacto sobre análisis de facies en rocas generadoras.
- ✓ Impacto sobre el conocimiento de las condiciones de preservación de las rocas generadoras.

*Medidas de TOC y Tmax:*

- ✓ Mejora el análisis de rocas generadoras tipo III.
- ✓ Mejora el análisis de bitumen pesado en reservorio.
- ✓ Mejora la caracterización de carbones.

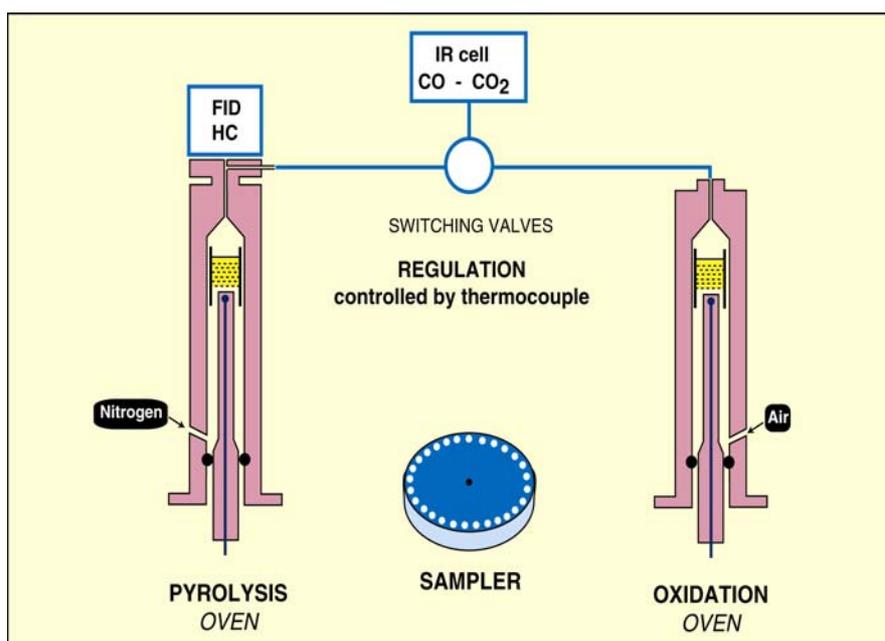
**Fotografía 9.** Configuración interna del Rock-Eval 6.





El equipo consta fundamentalmente de: (1) fuentes de gases y líneas de arrastre manejadas por controladores de flujo másico, (2) horno, (3) detector y (4) sistema de colección de datos, el cual consta de un PC y el software para adquisición de datos. La muestra de roca pulverizada es pesada e introducida en pequeños viales metálicos, los cuales son colocados en el portamuestra o carrusel del equipo, de donde es llevada al horno de pirólisis; en este horno, la muestra es calentada según el programa de temperatura diseñado, el cual alcanza hasta 650°C (**Figura 20**).

**Figura 20.** Esquema de los hornos empleados por el Rock-Eval en el análisis de roca generadora y sus respectivos analizadores.



Tomado de Rock Eval User's Guide, versión 1.0, 2000.

Los gases generados durante esta etapa de calentamiento son arrastrados por una corriente de nitrógeno hasta el *splitter*, donde la muestra es dividida por la acción de una bomba de succión y un controlador de flujo másico. Una parte de la muestra es conducida a la celda infrarroja donde son detectados el CO y el CO<sub>2</sub>



generados durante el calentamiento; mientras que la otra parte de la muestra vaporizada es conducida a un detector de ionización en llama (FID) que detecta los hidrocarburos producidos. La señal generada por los detectores es modificada por el software, el cual reproduce el pico S1 y S2 monitoreado por el FID y el pico S3 monitoreado por la celda infrarroja. El horno de oxidación retoma la muestra residual del horno de pirólisis, calentándola según el programa de temperatura diseñado, donde la oxidación alcanza 850°C, con circulación continua de aire cero (libre de CO, CO<sub>2</sub> y humedad). Los gases producidos son llevados hasta la celda de infrarrojo, donde se detecta la señal de CO y CO<sub>2</sub> presentes en la muestra, la cual finalmente es manipulada por el software generando el pico S4 (CO y CO<sub>2</sub>).

**7.2.1 Determinación de carbono orgánico.** Rock Eval 6 determina la cantidad de carbono orgánico, mediante la adición de carbono pirolizado (PC) y carbono residual (RC). El carbono pirolizado (PC), proveniente del horno de pirólisis es calculado a partir de: (1) los componentes hidrocarburos liberados por debajo de 500°C representados por los picos S1 y S2, (2) el carbono orgánico liberado durante la pirolisis por encima de los 500°C (pico S3 CO). El carbono residual (RC) proveniente del horno de oxidación, es el carbono orgánico oxidado en el CO (pico S4 CO) y CO<sub>2</sub> por encima de 650 °C (pico S4 CO<sub>2</sub>). A altas temperaturas no hay más producción de CO y el CO<sub>2</sub> proviene de la descomposición de los carbonatos presentes en la muestra.

**7.2.2 Evaluación del potencial genético y determinación de Tmax.** La evaluación semicuantitativa del potencial genético se puede lograr mediante el uso de la pirólisis Rock Eval. La cantidad S1 representa la fracción del potencial genético original que se ha transformado efectivamente en hidrocarburos y el S2 representa la fracción del potencial genético que aún no se ha utilizado para la generación de hidrocarburos. Así S1 + S2 expresado en miligramos de hidrocarburos por gramos de roca, constituye una evaluación del potencial genético (que considera abundancia y tipo de materia orgánica) (Tissot y Welte,



1982). El valor de Tmax lo determina el software del equipo al registrar la máxima generación de hidrocarburos, que corresponde al máximo del pico S2 en las rocas generadoras.

**7.2.3 Caracterización del kerógeno mediante los índices de hidrógeno (HI) y oxígeno (OI).** Los índices de hidrógeno y oxígeno están íntimamente relacionados con la composición elemental del kerógeno, determinados a partir de las curvas S2 y S3 generadas en la pirólisis y del contenido de materia orgánica (TOC), las formulas se muestran en la **Tabla 8**. Las implicaciones geoquímicas de la determinación de estos índices se muestra en la caracterización de la roca generadora (capitulo 5).

**Tabla 8.** Especificación de los parámetros geoquímicos a partir de la pirólisis Rock- Eval 6.

PARAMETRO	UNIDAD	FÓRMULA	NOMBRE
Tmax	°C		Tmax
PI		S1/S1+S2	Índice de producción
RC	%peso	RC CO+ RC CO2	Carbono orgánico residual
TOC	%peso	PC+RC	Carbono orgánico total
HI	mgHC/gTOC	S2*100/TOC	Índice de hidrógeno
OI	mgCO2/gTOC	S3*100/TOC	Índice de oxígeno
C mineral	%peso	C mineral Piro + C mineral Oxi	Carbono mineral

Tomado de Rock Eval User's Guide, versión 1.0, 2000.



### 7.3 CROMATOGRAFÍA EN EL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES

La cromatografía es un método físico de separación, en el cual, los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la “fase estacionaria”, de gran área superficial, y la otra es un fluido “fase móvil” que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria. Los compuestos eluyen de la fase estacionaria según su interacción con ésta, que basa su poder de resolución en propiedades como la polaridad y volatilidad de los analitos.

**7.3.1 Cromatografía líquida en columna abierta.** La cromatografía líquida se usa para separar las fracciones (saturados, aromáticos, resinas + asfaltenos) presentes en el aceite o bitumen, sin embargo, algunos compuestos livianos. Este procedimiento permite realizar posteriormente, el análisis de los biomarcadores pertenecientes a las familias de los triterpenoides, el cual no sería posible a partir de crudos totales, debido a las bajas concentraciones de estos compuestos.

**7.3.2 Análisis de marcadores biológicos presentes en crudos.** La cromatografía de gases es un método de separación y detección de compuestos orgánicos en mezclas, con base, principalmente, en sus volatilidades. Durante la separación, los componentes son arrastrados por medio de un gas inerte (fase móvil) a través de la columna donde interactúan con un material polimérico que la recubre (fase estacionaria), “dividiéndose” entre las dos fases. La separación tiene lugar, principalmente, debido a diferencias en la solubilidad de los componentes de la muestra en la fase estacionaria. Así, la columna retiene algunos componentes más que otros, y consecuentemente, pasan mayor o menor tiempo en ella.

La detección se realiza mediante el registro de una serie de picos cromatográficos que aparecen según la relación área vs tiempo de retención, donde el área del pico es proporcional a la cantidad presente del compuesto y el tiempo de



retención, corresponde al tiempo transcurrido desde su inyección hasta la obtención del pico máximo. Ésta técnica provee información cualitativa y cuantitativa de los componentes individuales presentes en la muestra.

Los componentes básicos de un sistema cromatográfico completo incluyen:

- Fuentes de gases con válvulas de control
- Inyector
- Columna analítica y horno
- Detector
- Sistema de colección de datos compuesto por el integrador, un PC y el software para adquisición de datos

Entre los detectores más utilizados en el análisis de petróleos se encuentran: el detector de ionización en llama (FID), detector de captura de electrones (EDC) y el detector selectivo de masas (MSD) (Bauch, 1993).

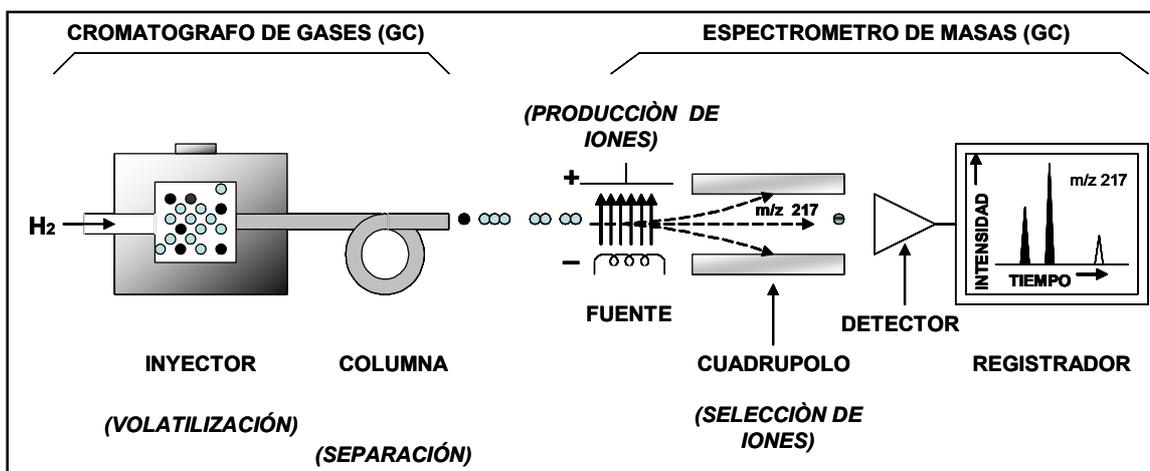
**7.3.3 Análisis de biomarcadores usando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.** Los biomarcadores son analizados empleando un detector altamente selectivo y sensible para lo cual se usa un detector de masas. El análisis se puede realizar de dos formas: *Full Scan* y *Selective Ion Monitoring* (SIM). El modo *Full Scan*, permite monitorear la corriente iónica total (TIC) y el modo SIM, consiste en el monitoreo de iones específicos generados de la fragmentación primaria en función del tiempo (**Figura 21**)( Bauch, 1993).

El análisis de muestras de crudo total o de fracciones de saturados por *Full Scan* permite observar la distribución de componentes de acuerdo al número de átomos de carbono y a las características estructurales de los compuestos (hidrocarburos normales o parafinas y ramificados o isoparafinas), pero no permite el análisis de biomarcadores cíclicos debido a que estos ocurren en concentraciones muy bajas



en las muestras de crudo, siendo los compuestos parafínicos los dominantes en las muestras. Por esto, el análisis de estos últimos se realiza monitoreando iones característicos, que son específicos para familias de compuestos.

**Figura 21.** Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.



Tomado de Wapples y Machihara, 1991.

En geoquímica, el análisis de biomarcadores se emplea en la correlación, estudiando algunas relaciones entre los picos observados en un fragmentograma, el cual; aunque no representa concentraciones relativas, son comparables entre sí. De igual manera, el análisis de fragmentogramas de compuestos individuales no es empleado en trabajos de correlación.



## 8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología empleada en el desarrollo de la fase experimental y la caracterización de los aceites generados artificialmente y los producidos en el sistema natural (Cuenca Llanos Orientales).

### 8.1 EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS DE CAMPO

Con el método Rock Eval se estimó el potencial petrolífero de las muestras de roca generadora (muestra G3M8) mediante pirólisis, de acuerdo a un patrón de temperatura programada (**Tabla 9**). En este proceso, los hidrocarburos liberados son monitoreados por un FID, formando los llamados picos S1 (hidrocarburos libres termo vaporizados) y S2 (hidrocarburos del craqueo de la materia orgánica), adicionalmente el CO y CO<sub>2</sub> generados durante la pirólisis son monitoreados en tiempo real por medio de una celda infrarroja proporcionando información acerca del estado de oxidación de la materia orgánica.

El uso de Rock Eval 6 requiere definir un programa de temperatura con el fin de distinguir las clases de hidrocarburos (hidrocarburos libres en la roca e hidrocarburos potenciales), que pueden ser liberados durante la pirólisis.

La muestra es inicialmente calentada bajo una atmósfera de helio a 300 °C durante tres minutos. A partir de este momento, la temperatura incrementa a una



tasa de 25°C/min, hasta alcanzar la temperatura final de pirólisis; la cual es fijada dependiendo de la naturaleza de las muestras; para el método empleado (Bulk Rock) la temperatura final empleada es 650°C con la cual se pretende evitar la descomposición de los carbonatos durante el proceso ya que en este método es posible obtener los contenidos de carbono orgánico total y de carbono mineral. El método Bulk Rock es empleado para evaluación básica de todo tipo de muestras y permite determinar el “set” completo de parámetros Rock Eval.

**Tabla 9.** Características de los programas de análisis por el método Bulk Rock.

Ruta	T inicial (°C)	T final (°C)	Rata de calentamiento (°C/min)	Step inicial (min)	Step final (min)	Adquisición
Pirólisis	300	650	25	3	0	3
Oxidación	300	850	20	1	5	5

## 8.2 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

En esta sección se explica la metodología empleada en la determinación de los parámetros cinéticos, empleando hidropirólisis y pirólisis (Rock Eval).

**8.2.1 Determinación de los parámetros cinéticos empleando pirólisis Rock Eval.** La muestra seleccionada (G3M8) fue pulverizada y sometida a extracción soxhlet con solventes orgánicos durante 24 horas para la remoción del bitumen, posteriormente, 5 muestras de 30 mg fueron sometidas a pirólisis en un equipo Rock Eval 6 bajo 5 tasas de calentamiento: 1, 2, 5, 10 y 15 °C / min (capítulo 9).

Los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia) para la muestra G3M8 de la Formación Chipaque fueron obtenidos utilizando el programa de optimización OPTKIN 1<sup>®</sup> (BEICIP – FRANLAB, 1997). Este programa, calibra los parámetros cinéticos del craqueo termal del kerógeno en hidrocarburos como



una función del tiempo y la temperatura, usando los resultados de la pirolisis Rock Eval realizada sobre la muestra de roca generadora inmadura.

OPTKIN 1<sup>®</sup> esta basado en el modelo cinético de Tissot y Espitalié, 1975 (sección 6.1) el cual predice la cantidad de hidrocarburos (aceite y gas) generados por craqueo primario de un kerógeno cuando la temperatura incrementa a través del tiempo.

El principio usado en OPTKIN 1<sup>®</sup> (Ungerer, 1984) consiste en determinar la distribución de las energías de activación características del tipo de materia orgánica analizada, representada por las fracciones de materia orgánica ( $q_n$ ) que son degradadas con los valores de energía de activación  $E_n$  fijados entre 40 y 80 Kcal/mol. Este programa de optimización requiere al menos 2 de las curvas S2 obtenidas en la pirólisis a diferentes tasas de calentamiento. La optimización de la distribución cinética finaliza cuando la diferencia de mínimos cuadrados entre los datos medidos y calculados es un mínimo para cada registro S2.

Estos parámetros pueden ser usados posteriormente en un software de modelamiento de cuencas para predecir la cantidad de hidrocarburos generados en función del tiempo y la temperatura.

La confiabilidad de la optimización se muestra gráficamente permitiendo comparar las curvas de producción de hidrocarburos obtenidas en la pirolisis Rock Eval bajo diferentes tasas de calentamiento con las curvas calculadas por OPTKIN 1<sup>®</sup>. Otra manera de evaluar la eficiencia del proceso de optimización, es por medio de la función de error (Fr), la cual es obtenida con base en las diferencias cuadráticas entre los datos medidos y computados. El proceso de optimización es considerado bueno para valores de Fr menores que 0.1, satisfactorio para valores entre 0.1 y 1.0 e insatisfactorio para valores mayores que 1.0.



**8.2.2 Determinación de los parámetros cinéticos a partir de los productos de hidropirólisis.** Los parámetros cinéticos obtenidos experimentalmente con base en los productos de la hidropirólisis, se determinaron empleando los valores obtenidos de la cuantificación de las fases orgánicas generadas durante la hidropirólisis (crudo y bitumen) (capítulo 11) y aplicando la ecuación empleada por Lewan (2002).

### **8.3 METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA OBTENCIÓN ARTIFICIAL DE HIDROCARBUROS**

En esta sección se describe en forma detallada la metodología empleada en la hidropirólisis, preparación de la muestra, condiciones de operación del reactor y recuperación de los productos de la hidropirólisis.

**8.3.1 Preparación de muestra.** La muestra de roca generadora, analizada en este trabajo (G3M8 – Formación Chipaque), fue obtenida según el procedimiento enunciado en la Sección 5.5. La muestra de roca fue secada y homogenizada para lo cual se trituró y separó utilizando tamices de diámetro 9.50 mm y 14 mm. La cantidad de muestra empleada en cada corrida fue de aproximadamente 90 g debido a las dimensiones del reactor y sus especificaciones de llenado.



**Fotografía 10.** imagen del reactor mostrando la válvula de toma de muestra, sensores de presión y temperatura.



Censor de presión

Válvula de control de gases

Termocupla

**8.3.2 Volumen de agua.** El volumen de agua destilada empleado en cada experimento se determinó tomando en cuenta la ecuación de carga de agua MAWL (Maximum Allowable a water Loading) propuesta por el fabricante:

$$\text{MAWL} = 0.9 * V_r / V_{\text{mult}}$$

(Tomado de *OPERATING INSTRUCTIONS, PARR*)

Donde, el volumen del reactor  $V_r$  es 1L y  $V_{\text{mult}}$  es el volumen multiplicador que depende de la temperatura, como se observa en la sección 7.1.1, **Tabla 7**. Teniendo en cuenta que los hidrocarburos generados durante la hidropirólisis representan un incremento del volumen total, el  $V_{\text{mult}}$  empleado en el cálculo fue 1.96 que corresponde a 363°C y 459mL de agua. El volumen de agua adoptado para cada uno de los experimentos (260 a 350°C) fue de 400 ml.



**8.3.3 Condiciones de operación del reactor de hidropirólisis.** Durante el desarrollo de este estudio, se realizaron algunos ajustes como: la ubicación de un manómetro pequeño en la válvula de salida de gases (**Fotografía 10**), con el fin de determinar la presión de muestra y la presión total del reactor al finalizar cada prueba; la elaboración de una canastilla metálica (portamuestra) fabricada en malla fina que impide a la muestra de roca estar en contacto directo con las paredes y el fondo del reactor, evitando adherencias de muestra como resultado del intenso calentamiento; la elaboración de una “moneda” metálica delgada que fue colocada sobre el fondo del reactor, para evitar que fragmentos caídos de la canastilla queden en contacto directo con la base (fondo) del reactor.

El éxito de cada experimento de hidropirólisis depende casi en su totalidad del sello que se haga sobre el reactor, para lo cual se emplean empaques elaborados en grafoild (material recomendado por el fabricante). Además del empaque, el sello depende de la carga aplicada (torque), que comienza con una precarga de 20lbs/pie<sup>2</sup> seguido de 40lbs/pie<sup>2</sup> (recomendado por el fabricante). El montaje del reactor se realizó siguiendo el procedimiento mostrado en el **anexo 1**, teniendo especial cuidado con las conexiones eléctricas, de las cuales depende el buen funcionamiento del equipo. El gas empleado como atmósfera inerte fue helio, introducido en el reactor hasta alcanzar una presión de 20PSI.

La reacción ocurre en un sistema cerrado en medio de una atmósfera inerte, en presencia de agua la cual se encuentra en contacto directo con la roca generadora a condiciones de presión entre 50-2500 PSI y temperaturas entre 260-350°C durante 72 horas continuas. La temperatura y la presión son dos factores dominantes en la hidropirólisis; sin embargo, la temperatura es el factor controlado y responsable de la presión alcanzada durante el desarrollo de cada experiencia. La temperatura fue monitoreada por medio de un controlador ajustando el set point (temperatura de ajuste) 2°C sobre la temperatura deseada.



**8.3.4 Recuperación de los productos gaseosos.** El diseño del reactor de hidropirólisis permite llevar a cabo el monitoreo de gases por medio de una válvula de muestreo ubicada en la parte superior del reactor (**Fotografía 10**). Sin embargo el monitoreo durante la realización de la prueba no se llevó a cabo para evitar cambios en las condiciones de reacción; este fue realizado al término de cada experiencia a una temperatura de 50°C. Los productos gaseosos generados se analizaron por cromatografía de gases empleando los detectores FID y de conductividad térmica TCD.

**8.3.5 Recuperación de crudo.** La recuperación de los crudos producidos durante las hidropirólisis se llevó a cabo al finalizar cada prueba observándose una fracción del aceite generado como una película en contacto con el agua y otra fracción impregnando la roca. La película de aceite se logró recuperar empleando un embudo de decantación y solventes orgánicos (hexano y diclorometano). En este procedimiento se evitó la contaminación de los productos recuperados por residuos de roca pulverizado, colocando un tapón de fibra de vidrio en la salida de la llave del embudo. En la recuperación del crudo que impregna la roca, el residuo sólido fue lavado con diclorometano hasta que el solvente se observó “limpio”, agitando cuidadosamente con una varilla de vidrio. El crudo recuperado con el solvente fue filtrado empleando una columna cromatográfica con tapón de fibra de vidrio en la salida de la llave.

**8.3.6 Recuperación de la roca pirolizada.** Se denomina roca pirolizada, aquella roca que es sometida a hidropirólisis. Después de la rutina experimental, la canastilla cargada con la muestra fue retirada del reactor y colocada en un vaso seco, sobre el cual se depositó y lavó (canastilla + muestra) con solventes para recuperar el aceite mencionado en el numeral anterior. Finalmente la roca fue secada en un horno a 60°C durante 24 horas y posteriormente pesada.



**8.3.7 Recuperación de bitumen.** Para la recuperación se emplea extracción Soxhlet con solventes orgánicos, la cual se realiza luego de que la roca pirolizada es lavada con diclorometano en frío, con el fin de recoger el crudo que impregna la roca.

En la extracción, los compuestos de interés se recuperan del volumen de muestra y la porción de solvente puede removerse del extracto recuperado, sin afectar la composición de la muestra. El solvente empleado es diclorometano por su afinidad con los compuestos polares y apolares. La **Fotografía 11** muestra el equipo de extracción Soxhlet, en el cual el diclorometano se evapora y en la condensación penetra a través de la muestra sólida contenida en el cartucho.

**Fotografía 11.** Ilustración del montaje de la extracción Soxhlet empleada en la recuperación del bitumen de la roca pirolizada.



Cartucho de extracción

Bitumen recuperado



El regreso del solvente al balón de ebullición no es continuo, el solvente regresa solo cuando cierta cantidad es acumulado en la cámara de extracción. Cuando el solvente frío regresa al balón, el choque térmico produce salpicado, para lo cual se introduce un magneto en el balón y el calentamiento se realiza con agitación.

Es posible que los compuestos más ligeros se evaporen con el solvente durante la extracción y concentración de la muestra, que se realiza en un rotavapor a la temperatura de ebullición del solvente. La cantidad de muestra empleada oscila entre 15 y 40 g.

## 8.4 CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

En la caracterización de los crudos obtenidos experimentalmente y los producidos en el sistema natural (cuenca Llanos Orientales), se realizaron análisis de cromatografía líquida en columna y cromatografía de gases. La realización de los análisis elementales para los crudos de la hidropirólisis no fue posible debido a la poca cantidad de muestra disponible.

**8.4.1 Cromatografía líquida.** Se realizó cromatografía líquida en columna abierta a las muestras de crudo y bitumen obtenidas de las 10 corridas de hidropirólisis y a la muestra de roca original (roca inmadura).

Se empleó como fase estacionaria sílice y alumina, la cual fue introducida dentro de una columna por donde eluyen los compuestos según la afinidad con el solvente adicionado. La cantidad de muestra empleada oscila entre 15 y 50 mg. Adicionalmente, en el empacado de la columna para muestras de bitumen se empleó cobre coloidal, con el fin de eliminar el azufre presente en muestras de extracto de roca.



La fracción de saturados es recuperada empleando hexano, los hidrocarburos aromáticos eluyen con una mezcla 60/40 hexano/tolueno y las resinas + asfaltenos con una mezcla de tolueno/metanol 40/60 inicialmente y finaliza con diclorometano. Para recuperar cada fracción se emplearon 30 mL de solvente, recogidos en balones de 50 ml.

**8.4.2 Condiciones de operación en el análisis de isoprenoides acíclicos (Pr y Ph) por cromatografía de gases.** Las fracciones saturadas de crudo y bitumen recuperadas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard HP 6890 equipado con un inyector split/splitless 7683, un detector de ionización en llama (FID) operado a 320°C, con flujo de hidrógeno y aire de 40 y 450 mL/min, respectivamente (método ISOP-TES).

La columna empleada fue una columna capilar HP-1 con fase estacionaria de metilsiloxano (30 m X 0.25mm X 0.25µm), con flujo constante de 1mL/min y helio como gas de arrastre.

La programación de la temperatura empleada en la separación de los compuestos, se realizó desde 50°C con una rampa de 10°C/min hasta 100°C y de 4°C/min hasta 310°C. El volumen de muestra inyectado fue de 3 µL con partición de muestra 50:1 (modo split).

En el reconocimiento de los isoprenoides (pristano y fitano) se empleó un cromatógrafo Hewlett-Packard 6890 equipado con un inyector split/splitless HP 6890, una columna HP 5 de fase estacionaria de fenilmetilsiloxano (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) con flujo constante de 1mL/min y helio como gas de arrastre; acoplado a un detector selectivo de masas HP 5973 con sistema de ionización por impacto de electrones, utilizando el mismo método empleado en el análisis de isoprenoides (ISOP-TES). Los espectros de masas de estos compuestos fueron comparados con los sugeridos por la base de datos *NIST MS Search 98*.



**8.4.3 Evaluación de las reproducibilidades de los  $t_R$  y alturas de los picos cromatográficos en las muestras de aceite y bitumen.** Se analizó una muestra de referencia cualitativa la cual contenía hidrocarburos lineales desde  $n-C_{14}$  a  $n-C_{33}$ . La solución se inyectó en el sistema GC-MS bajo las especificaciones del método ISOP-TES, determinando el orden de elusión de los compuestos y se realizó su identificación por comparación con los espectros de la base de datos NIST MS Search 98.

Para garantizar la reproducibilidad de las medidas, 1 muestra de bitumen y 1 de aceite fueron analizadas por triplicado, con lo que se obtuvieron las desviaciones estándar y coeficientes de variación de los tiempos de retención y alturas de picos cromatográficos de los compuestos analizado.



## 9. EVALUACIÓN DE LA ROCA GENERADORA

En este capítulo se explica el proceso que permitió seleccionar y evaluar la muestra inmadura de la Formación Chipaque que fue empleada para monitorear la transformación termal del kerógeno y obtener hidrocarburos (aceite y gas) a diversas etapas de madurez termal.

La muestra G3M8 fue seleccionada entre 40 muestras recolectadas en la fase de campo, según el procedimiento de muestreo mencionado en la sección 5.6 y evaluada en términos de: cantidad, calidad, madurez y parámetros cinéticos de la materia orgánica, con el propósito de observar como son afectadas estas propiedades geoquímicas en la roca generadora, con el incremento de la madurez (temperatura experimental). Tres de las muestras fueron descartadas para la evaluación geoquímica por presentar muy bajos contenidos de materia orgánica (%TOC).

### 9.1 EVALUACIÓN GEOQUÍMICA DE LA SECCIÓN GUINA

40 muestras de la Formación Chipaque recolectadas en la etapa de campo, fueron evaluadas geoquímicamente mediante pirólisis Rock – Eval y determinación de carbono orgánico total, con el objetivo de seleccionar una muestra inmadura, rica en materia orgánica, con el mejor potencial generador de hidrocarburos y representativa de un espesor estratigráfico mayor que 1 metro (estrato muy grueso, Campbell, 1967) y continuo lateralmente.

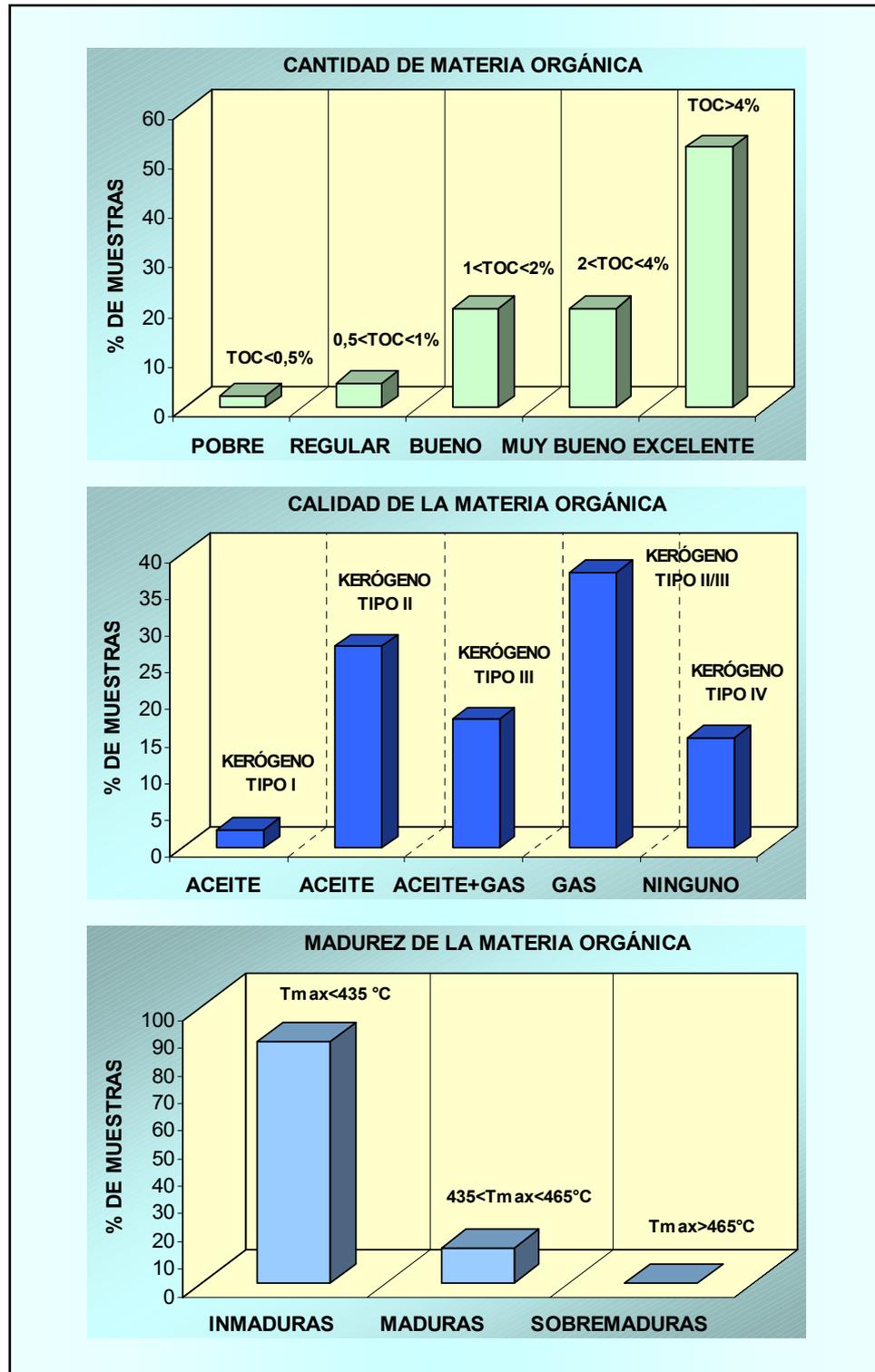


Según los resultados obtenidos en la pirólisis Rock Eval, la gran mayoría de las muestras son representativas de rocas termalmente inmaduras y con potencial generador en el rango: bueno – excelente.

A continuación se ilustra la evaluación geoquímica de la Formación Chipaque, en la sección Guina (Cuenca Cordillera Oriental), a partir de los datos de 40 muestras (**Figuras 22 y 23**). lo cual permitió seleccionar la muestra *G3M8*, ya que ésta se ajustó de la mejor manera a los requerimientos previamente mencionados.

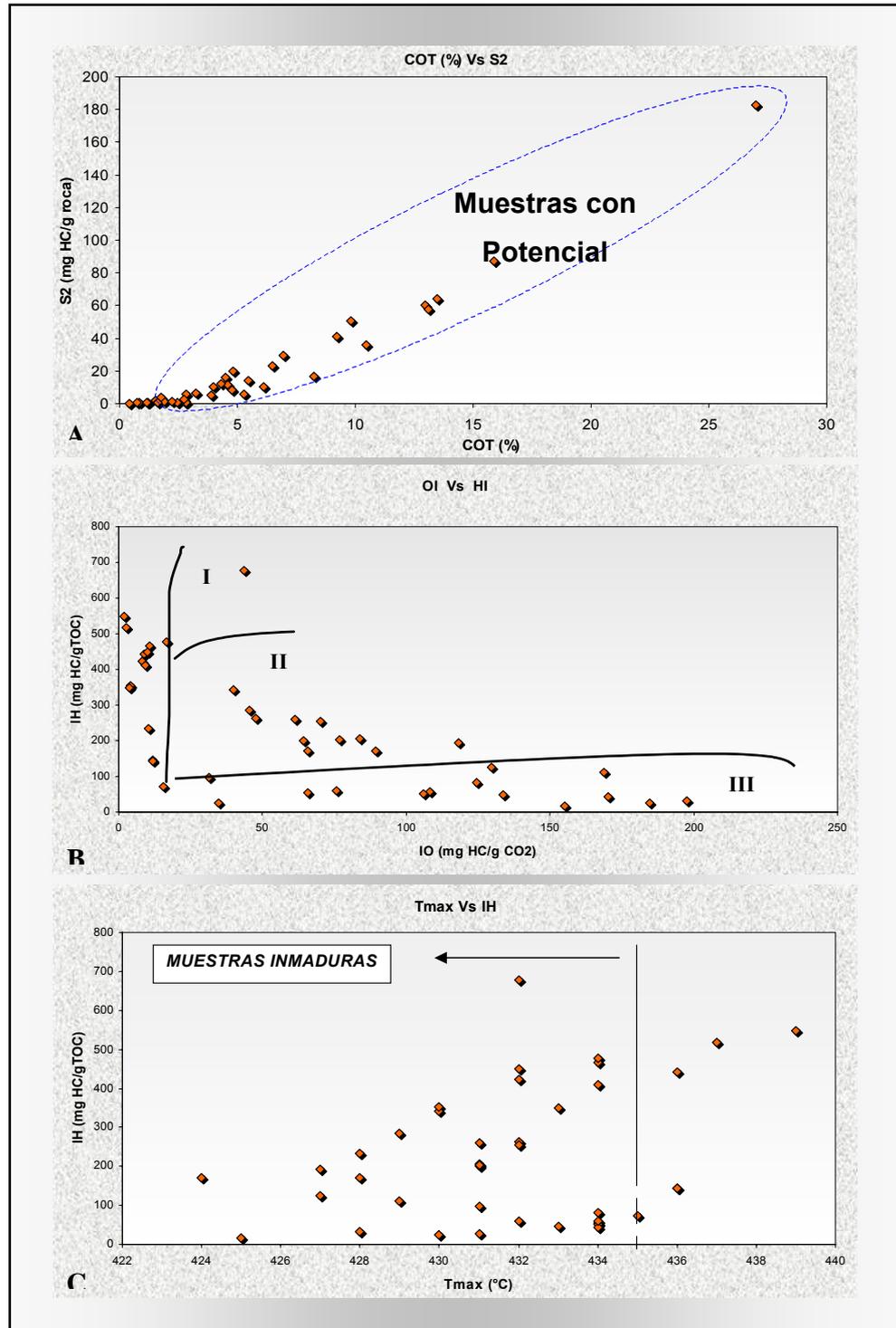


**Figura 22.** Evaluación geoquímica de 40 muestras de la Formación Chipaque, recolectadas en la fase de campo. Sección Guina (Tutaza-Boyacá).





**Figura 23.** Ilustración del potencial generador, tipo de kerógeno (tipo II/III predominantemente) y madurez de la Formación Chipaque en la sección Guina (Tutazá-Boyacá).





## 9.2 MUESTRA G3M8.

La muestra seleccionada (G3M8) es una arcillolita de color negro, con laminación plana paralela continua (1mm) y representa un intervalo estratigráfico de 4 metros dentro de una sección de 180 metros de espesor (90 metros de espesor neto).

La evaluación y caracterización del intervalo generador representado por esta muestra analizada, se llevó a cabo mediante la determinación de los parámetros de cantidad, calidad y madurez de la materia orgánica según los valores propuestos por Petters y Cassa (1994), en Magoon y Dow (1994). Los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia), fueron determinados mediante pirólisis Rock-Eval (pirólisis seca) y a partir de las cantidades de aceite expulsado en las experiencias de hidropirólisis (capítulo 10).

**9.2.1 Cantidad de materia orgánica.** La cantidad de materia orgánica en la muestra G3M8, fue determinada mediante el análisis de carbono orgánico total, el cual se realizó a la muestra pulverizada, previamente acidificada para la eliminación de los carbonatos presentes. Dicho análisis fue llevado a cabo en el determinador de carbono LECO WR-112 y el valor obtenido para la muestra en este análisis fue:

**TOC = 10.42 % Peso**

**9.2.2 Calidad de la materia orgánica.** La calidad de la materia orgánica en la muestra G3M8 fue evaluada mediante el parámetro índice de hidrógeno (HI) determinado a partir del contenido de carbono orgánico total y los valores obtenidos en la pirólisis Rock Eval, la cual se realizó a la muestra pulverizada, en un equipo Rock Eval 6 *VINCI INSTRUMENTS*. Las **Figuras 27B y 27C** son representativas del tipo de kerógeno cuando se tienen bajos niveles de madurez termal de la materia orgánica (como es el caso de la muestra G3M8 y de la



sección Guina en general); el tipo de kerógeno es determinado a partir de un diagrama de Van krevelen modificado (**Figura 23B**), con base en los valores de HI y OI obtenidos los cuales son indicadores de un kerógeno tipo II (Petters y Cassa, 1994).

**Tabla 10.** Parámetros indicadores del tipo de kerógeno en la muestra inmadura G3M8 de la Formación Chipaque.

<b>S2</b> (mg HC/g roca)	<b>S3</b> (mg HC/g roca)	<b>S2 / S3</b>	<b>HI</b> (mg HC/g TOC)	<b>OI</b> (mg CO <sub>2</sub> /g TOC)
<b>35.65</b>	<b>4.17</b>	<b>8.55</b>	<b>341.50</b>	<b>39.94</b>

**9.2.3 Madurez de la materia orgánica.** El grado de madurez termal de la materia orgánica en la muestra G3M8, fue evaluado mediante el parámetro de temperatura máxima (Tmax) del pico S2, obtenido a partir de la pirólisis Rock Eval y mediante el análisis de reflectancia de la vitrinita.

El parámetro de madurez *Tmax* corresponde a la temperatura a la cual tiene lugar la máxima generación de hidrocarburos durante la pirólisis Rock Eval. La madurez termal, hace referencia a la magnitud de tiempo-temperatura que controla las reacciones en las cuales, la materia orgánica sedimentaria es transformada en aceite, gas húmedo y finalmente en gas seco y pirobitumen. Las rocas termalmente inmaduras han sido afectadas por la diagénesis sin un pronunciado efecto de la temperatura ( $T_{max} < 435\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $R_o < 0.6\%$ ). La materia orgánica madura está o estuvo en la ventana de generación de aceite y ha sido afectada por procesos termales que cubren el rango de temperatura en el cual, la roca madre genera aceite ( $\sim 435 < T_{max} < 470\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $0.6 < \%R_o < 1.35\%$ ) ó  $60 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la materia orgánica termalmente post madura está en la ventana de gas y ha sido sometida a temperaturas tan altas, que ha sido convertida a un “residuo” pobre en hidrógeno,



capáz de generar únicamente pequeñas cantidades de hidrocarburos gaseosos Peters y Cassa, (1994).

Los parámetros indicadores de madurez termal de la materia orgánica, medidos mediante pirólisis Rock Eval y petrografía orgánica en la muestra G3M8 son los siguientes:

- ✓ Pirólisis Rock-Eval.

$T_{MAX} = 430 \text{ }^{\circ}\text{C}$

- ✓ Petrografía Orgánica.

La muestra G3M8, presenta una composición del kerógeno de 99.5 % de materia orgánica amorfa (MOA) sin fluorescencia (**Fotografía 12**) y un 0.5 % de materia orgánica leñosa, trazas de liptinita y de inertinita.

A pesar de que el kerógeno en la muestra analizada está compuesto, casi en su totalidad por materia orgánica amorfa, el valor del índice de hidrógeno 341.50 mg HC/g TOC medido podría ser atribuido a diversos factores, entre ellos; a la presencia de materia orgánica leñosa re TRABAJADA, procesos de oxidación en el ambiente sedimentario, aporte de material terrestre, etc.



**Fotografía 12.** Materia orgánica amorfa (99.5% composición del kerógeno en la muestra G3M8).

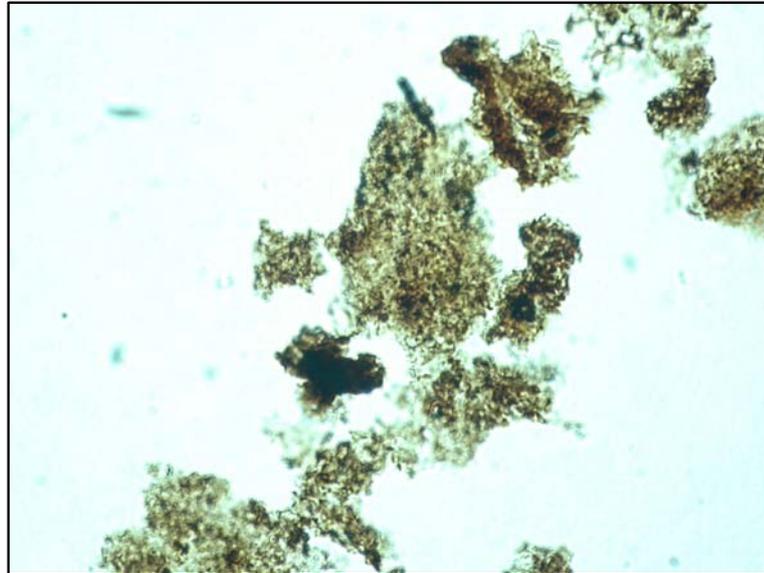


Imagen Obtenida con objetivo de 100X en un microscopio: Carl Zeiss Axioskop II

En la determinación del grado de madurez termal de la materia orgánica para la muestra G3M8, el bajo recobro de maceráles de vitrinita (material leñoso), impidió realizar un número considerable de lecturas (en el análisis a la muestra G3M8 fue posible realizar 19 lecturas y se considera que los resultados son bastante confiables con 20 lecturas) (**Figura 12**).

A continuación se presenta el resultado del análisis visual de kerógeno – Reflectancia de la vitrinita para la muestra de afloramiento G3M8:

**Tabla 11.** Análisis Visual del kerógeno en la muestra G3M8 Formación Chipaque.

ID	Tipo Muestra	Composición del Kerógeno					Recobro M O	% Ro	# Lecturas	Desviación Estándar	Recobro Vitrinita	Consideraciones
		MOA FL	MOA NFL	Liptinita	Vitrinita	Inertinita						
G3M8	Afloram.		99,50%		0,50%	T	Bueno	0,592*	19	0,02	Casi Nulo	La MOA no presenta fluorescencia. Los porcentajes de M:O leñosos son muy bajos : 0.5 %



**MOA:** Materia orgánica amorfa - **FL:** Con fluorescencia y **NFL:** Sin fluorescencia

**Liptinita:** Incluye cutículas, polen, esporas, resinas etc;

**Vitrinita:** Materia orgánica.

**Inertinita:** Materia orgánica altamente oxidada y/o retrabajada.

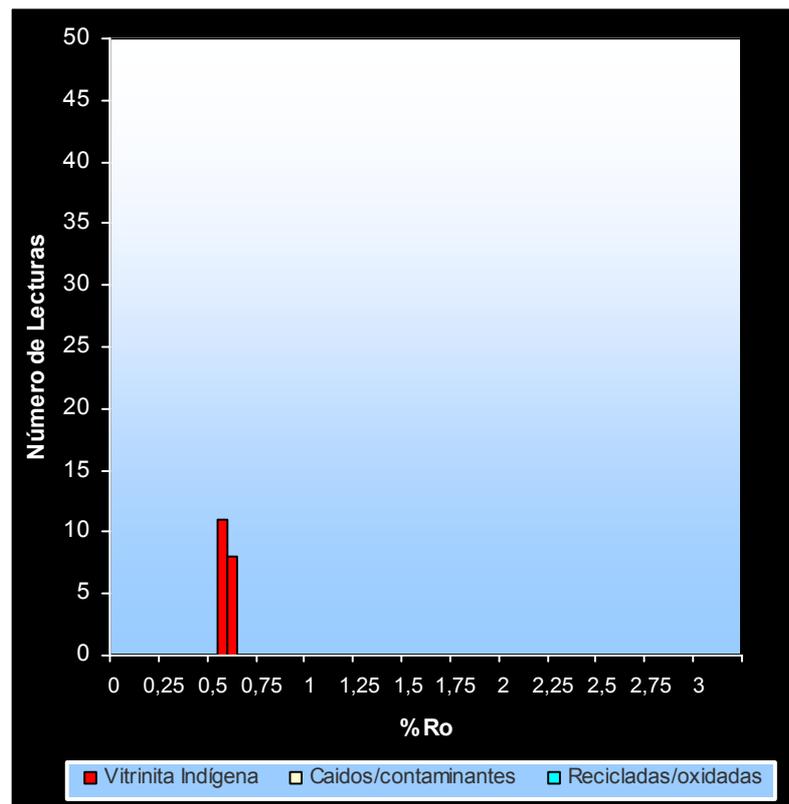
**(I)** = Reflectancia medida sobre partículas de bitumen sólido.

**(II)** = Reflectancia equivalente de la vitrinita a partir de las medidas sobre bitumen sólido (Landis y Castano, 1995).

**T** = Trazas.

**\*** = Insuficientes lecturas para una determinación de la reflectancia confiable.

**Figura 24.** Histograma de reflectancia de la vitrinita para la muestra G3M8.





## IDENTIFICACION DE LA MUESTRA

**Muestra:** G3M8.

**Tipo de Muestra:** Afloramiento.

**Formación:** Chipaque.

**Cuenca:** Cordillera Oriental.

**Localización:** Páramo de Guina (Tutazá-Dpto. de Boyacá).

**Coordenadas** (Origen Bogotá): 1°167.138 N , 1°135.065 E , 3.200 msnm (Z).

## ESTADÍSTICA DE LA POBLACION INDÍGENA

<b>Número de lecturas :</b>	19	<b>Desviación Estándar :</b>	0.02
<b>Reflectancia Media :</b>	<u>0.59</u>	<b>Mediana :</b>	0.59
<b>Reflectancia Mínima :</b>	0.56	<b>Moda :</b>	0.60
<b>Reflectancia Máxima :</b>	0.63		

## ESTADÍSTICA DE LA POBLACION TOTAL

	Porcentaje de la Población
<b>Caídos/Contaminantes :</b>	0 %
<b>Vitrinita indígena :</b>	100 %
<b>Recicladas-Oxidadas :</b>	0 %
<b>Total :</b>	<b>19</b>

El valor determinado a partir de las mediciones de reflectancia de la vitrinita en la muestra G3M8 corresponde a:

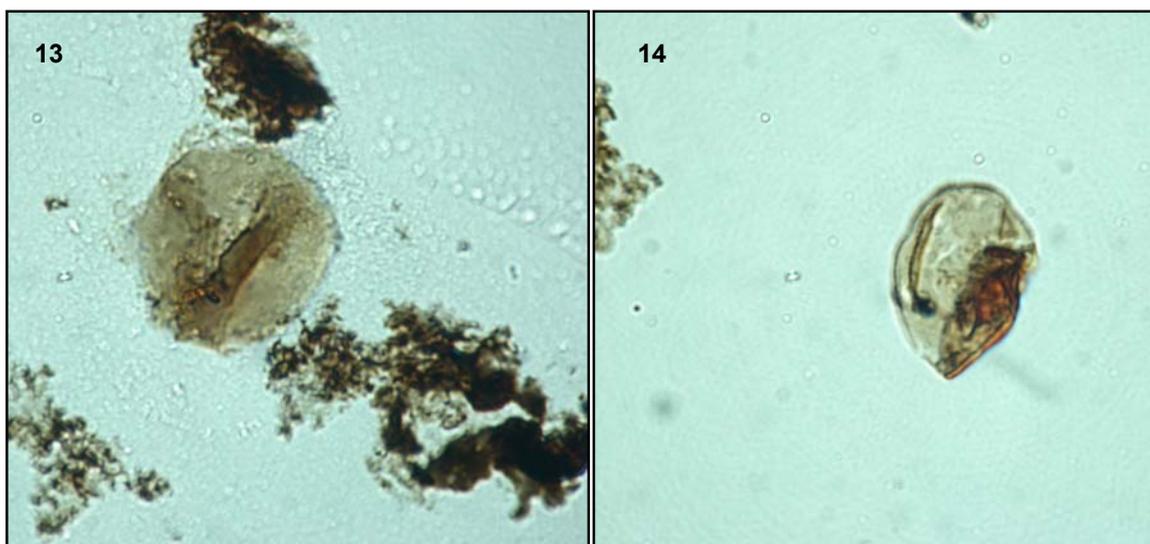
$$\% R_o = 0.59$$

Adicionalmente, el grado de madurez de la materia orgánica en la muestra analizada fue confirmado mediante el índice de alteración termal.

$$TAI = 2 + (Inmadura)$$



**Fotografías 13 / 14.** Granos de Psilatrilletes recobrados en la muestra G3M8, los cuales evidencian el bajo grado de madurez termal de la materia orgánica (Jaramillo en comunicación escrita,2004).



Imágenes Obtenidas con objetivo de 100X en un microscopio: Carl Zeiss Axioskop II

**9.2.4 Cinética de la materia orgánica.** Los fundamentos teóricos que soportan la determinación de los parámetros cinéticos empleando técnicas de pirólisis (sistema abierto y “*cerrado*”), son mencionados en la sección 6.1.1.

La muestra G3M8, fue pulverizada y sometida a extracción soxhlet con diclorometano durante 24 horas para la remoción del bitumen. Posteriormente, fracciones de 40 mg de la muestra fueron sometidas a pirólisis en un equipo Rock Eval – 6 (Lafargue et al., 1998) bajo 5 tazas de calentamiento diferentes: 1, 2, 5, 10 y 15 °C / min.

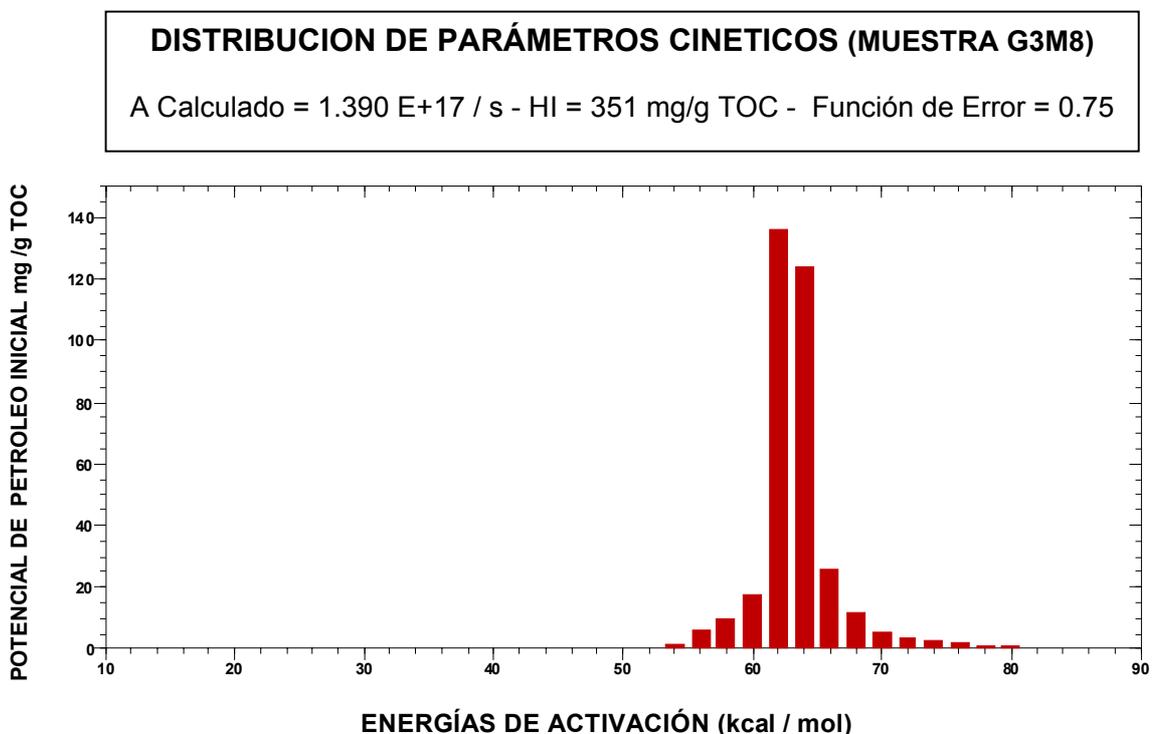
Los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia), fueron obtenidos mediante la optimización de funciones matemáticas, la cual fue realizada empleando el software de optimización numérica OPTKIN-I® (Beicip-



Franlab, 1997). El proceso de optimización fue satisfactorio para la muestra G3M8, permitiendo reproducir bien las curvas de pirólisis con una distribución de energías espaciada a cada 2kcal/mol (**Figura 29**). La calidad de este proceso puede ser demostrada gráficamente, comparando las curvas de producción de hidrocarburos medidas a través de la pirólisis bajo las diferentes tasas de calentamiento con las curvas calculadas por el programa.

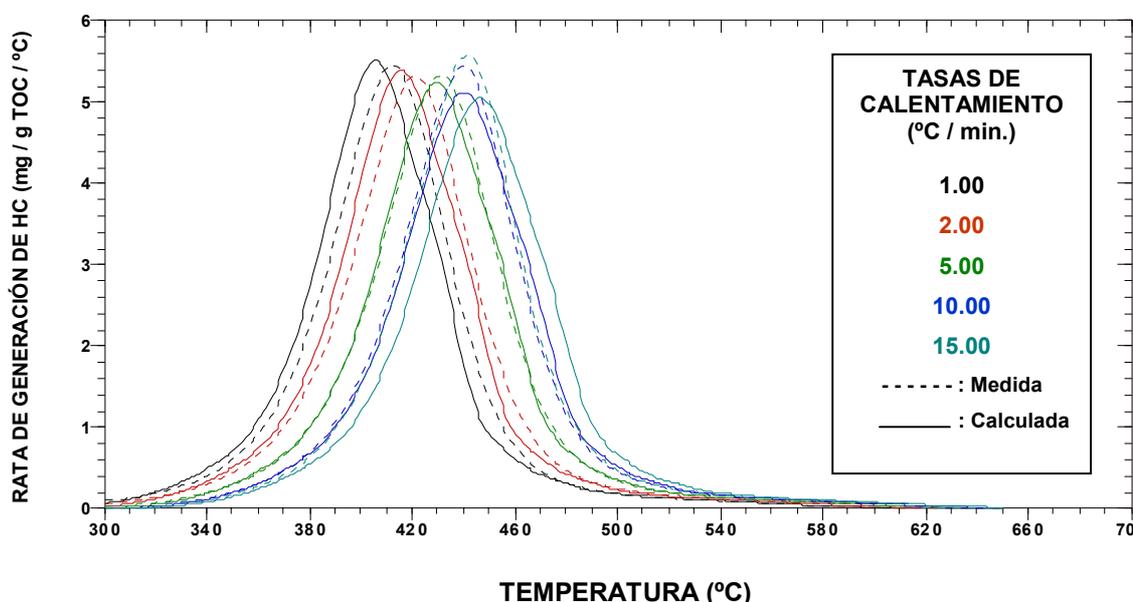
La eficiencia del proceso de optimización también puede ser evaluada mediante el valor de la función de error, el cual es calculado por el programa, con base en las diferencias cuadráticas entre los datos medidos y calculados. El proceso de optimización reportó un valor de función de error = 0.75 (satisfactorio).

**Figura 25.** Distribución de energías de activación en la muestra G3M8 de la Formación Chipaque (A = factor de frecuencia).





**Figura 26.** Tasas de generación de hidrocarburos en la muestra G3M8. Cada curva corresponde a una tasa de calentamiento programada.



Teniendo en cuenta el bajo grado de evolución termal de la materia orgánica ( $T_{max} = 430\text{ °C}$ ,  $\%Ro = 0.59$ ) y el alto potencial generador de hidrocarburos ( $S_2 = 35.65\text{ mg HC/g roca}$ ) de la muestra G3M8, los resultados obtenidos en la optimización pueden ser considerados como representativos de las características originales de la roca generadora.

Los resultados obtenidos para la muestra G3M8 indican que emplear la clasificación de la materia orgánica en tipos I, II o III mediante los Índices de hidrógeno y oxígeno, como base para definir su comportamiento cinético, puede inducir a errores, ya que por sus valores de HI y OI, la muestra analizada se clasifica como un kerógeno tipo II, pero el resultado aquí presentado demuestra que su distribución de energías de activación es muy similar al comportamiento cinético clásico del kerógeno tipo III (comparar **Figuras 25 y 17c**).



Esta variabilidad cinética probablemente refleja diferencias en la estructura molecular, tipos de enlaces químicos y/o en la composición del kerógeno de la muestra analizada (Goncalves et al., 2001).

La energía de activación principal (energía a la cual está asociada la mayor parte de conversión del kerógeno) y el factor de frecuencia obtenidos para la muestra analizada en el presente estudio son:

$$E = 62 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 1.390 \text{ E}+17 \text{ s}^{-1}$$

Estos valores obtenidos son una representación de que a diferencia de los kerógenos tipo I y II (**Figura 17**); en el kerógeno tipo III la presencia de diversos tipos de enlaces con predominio de aquellos con mayor estabilidad térmica, resulta en una distribución mas amplia pero con valores de energías de activación entre 50 y 74 kcal/mol (**Figura 17c**) con un valor de  $A = 5.460 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  (Tissot et al., 1987 en Goncalves, 2001).

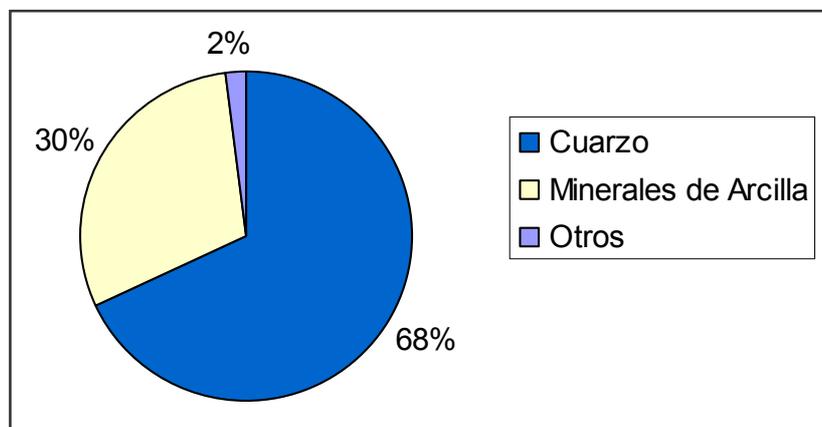
**9.2.5 Análisis composicional de la muestra G3M8.** Es importante determinar la composición mineral de la matriz en la cual está contenido el kerógeno, ya que ésta suele afectar las medidas que se obtienen a partir de la pirólisis Rock-Eval. El índice de hidrógeno (IH) y el índice de oxígeno (IO) son considerablemente afectados por la mineralogía y el contenido de carbono en la muestra de roca generadora. Además la composición del pirolizado (S1 y S2 producidos) es usualmente afectada por fenómenos de absorción causados por algunas arcillas y otros minerales sedimentarios.

La determinación del contenido de minerales de arcilla en la muestra G3M8 fue realizado en el Instituto Colombiano de Petróleo empleando difracción de rayos X.

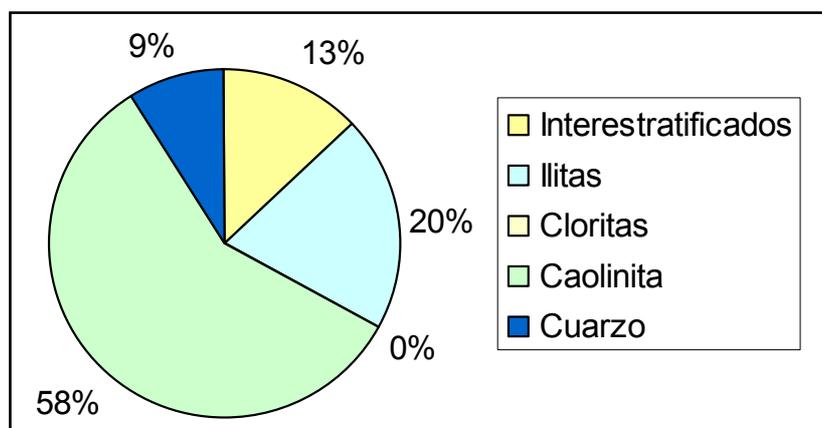


La incidencia de los resultados obtenidos sobre la generación y composición de pirolizados a partir de la roca generadora analizada (capítulo 10), no será definida en el presente trabajo pero cabe mencionar que diversos estudios acerca del efecto de los minerales en la producción de pirolizados del kerógeno, muestran que los minerales de arcilla pueden hacer reducir los productos de un 30 a un 85% mientras que el yeso o la calcita generan una reducción de hasta el 15%.

**Figura 27.** Composición general BULK (%) de la muestra G3M8 de la Formación Chipaque.



**Figura 28.** Composición general en fracción menor que 2 micras (%) de la muestra G3M8 de la Formación Chipaque.





## 10. PRODUCTOS DE LA HIDROPIRÓLISIS

La hidropirólisis fue la técnica de laboratorio empleada como mecanismo de generación de las fases orgánicas estudiadas en esta sección, a partir de una muestra de roca generadora (inmadura) de la Formación Chipaque (cuenca Cordillera Oriental). También se analizan y explican los mecanismos responsables de la generación de las fases orgánicas, caracterizando los productos generados y evaluando los residuos sólidos recuperados en el rango de temperaturas estudiadas.

### 10.1 DEGRADACIÓN TERMAL DEL KERÓGENO MEDIANTE HIDROPIRÓLISIS

El residuo sólido (roca pirolizada) fue analizado mediante pirólisis Rock Eval, petrografía orgánica (%Ro) y determinación de carbono orgánico total (%TOC). El propósito de estos análisis consistió en monitorear los cambios de las propiedades geoquímicas en el kerógeno remanente a través del intervalo de madurez estudiado.

El proceso de maduración de la roca generadora (muestra G3M8 Formación Chipaque) fue medido en términos de Tmax (temperatura correspondiente a la máxima generación de hidrocarburos durante la pirólisis Rock Eval), la cual depende del tipo de enlaces químicos (covalentes y no-covalentes) del kerógeno; el rompimiento de esos enlaces están asociados del esfuerzo termal al que es sometida la roca y es el responsable en la generación de las fases orgánicas.

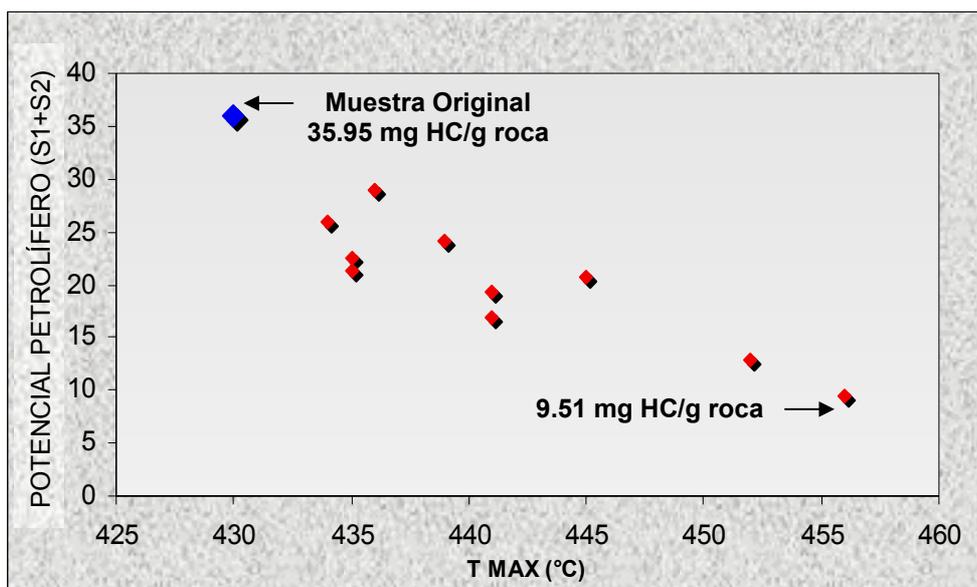


La base de datos obtenida a partir de las experiencias de hidropirólisis realizadas sobre la muestra G3M8 de la Formación Chipaque (Cuenca Cordillera Oriental), muestra un incremento progresivo del índice de madurez  $T_{max}$  con el aumento de la temperatura experimental, en un rango que varía de 430 – 456°C (**Figura 31**), lo cual permite confirmar que el proceso de maduración de la materia orgánica, ha sido simulado satisfactoriamente por medio de esta técnica.

Otros parámetros geoquímicos obtenidos mediante pirólisis Rock Eval, permitieron monitorear la transformación termal del kerógeno remanente, en la siguiente manera:

- El potencial de hidrocarburos expresado por la relación  $S1 + S2$  en mg de hidrocarburo / g roca (Peters y Cassa, 1994), decae con el aumento de la madurez termal, con una eficiencia de conversión del 73.5% (**Figura 29**).

**Figura 29.** Potencial de hidrocarburos ( $S1+S2$  mg hidrocarburos/g roca vs  $T_{max}$ ). La convención en color azul representa el potencial generador total de la materia orgánica para la muestra original (35.95 mg hidrocarburos/g roca).





- El aumento de la madurez en el kerógeno, representó igualmente, cambios en su composición elemental tales como; la disminución en su contenido de hidrógeno y oxígeno, representados por los valores de HI y OI (en mg hidrocarburos/g TOC y mg CO<sub>2</sub>/g TOC respectivamente), que se obtienen a partir de los picos S2, S3 y el contenido de carbono orgánico total (TOC) (**Figura 31, Tabla 12** ).

**Tabla 12.** Resultados de pirólisis Rock Eval y TOC de la roca original y los residuos sólidos de cada experimento de hidropirólisis.

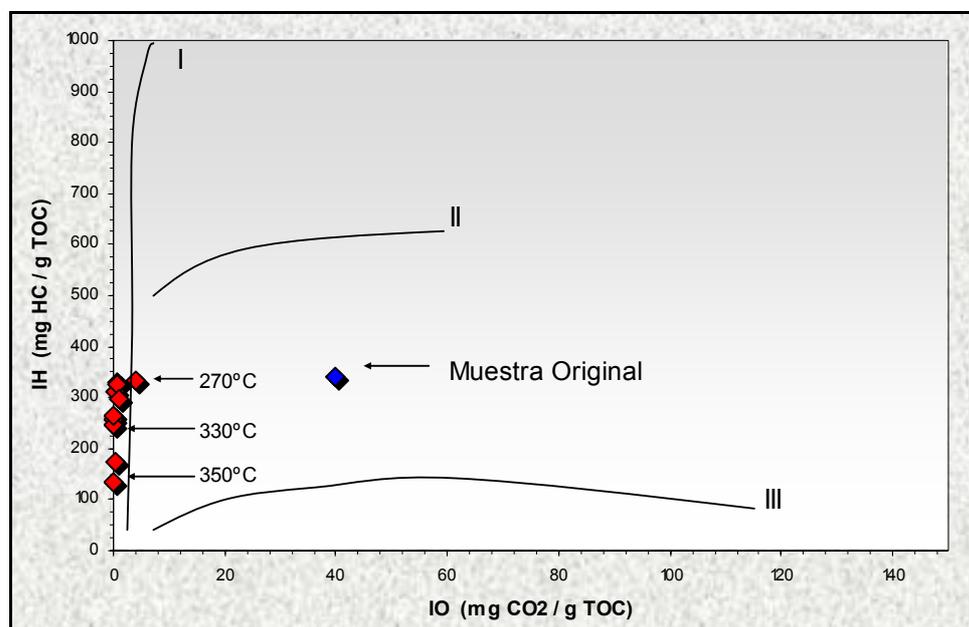
T (°C)	TOC (%)	Tmax (°C)	S1 (mg HC/g roca)	S2 (mg HC/g roca)	S1+S2 (mg HC/g roca)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO <sub>2</sub> /g TOC)
Original	10,44	430	0,3	35,65	35,95	341,5	39,94
260	7,76	434	0,04	25,8	25,84	332,5	4,12
270	6,86	435	0,08	22,52	22,6	328,5	0,58
280	6,76	435	0,05	21,18	21,23	313,3	0,3
290	8,88	439	0,06	28,82	28,88	324,4	0,56
300	8,15	439	0,04	24,06	24,1	295,3	1,11
310	6,54	441	0,11	16,84	16,95	257,4	0,15
320	7,84	441	0,13	19,25	19,38	245,5	0
330	7,82	445	0,09	20,6	20,69	263,4	0,13
340	7,31	452	0,27	12,67	12,94	173,3	0,27
350	7,06	456	0,06	9,45	9,51	133,9	0,14

- El índice de hidrógeno original (341 mg HC/g TOC) reduce progresivamente su valor hasta 133.90 mg HC/g TOC a 350°C, mientras que el índice de oxígeno decayó hasta llegar a ser de 0 mg CO<sub>2</sub>/g TOC. El índice de oxígeno (IO) vs el índice de hidrógeno (HI) graficados sobre un diagrama tipo Van Krevelen describen la tendencia de una catagénesis “*inducida en el laboratorio*” (**Figura 30**) mecanismo que es también observado en la naturaleza, a través de procesos catagenéticos (Soldan y Cerqueira, 1986) en los cuales, el rompimiento de diferentes tipos de enlaces (por ejemplo ésteres y Carbono-Carbono) presentes en



el kerógeno, representa un empobrecimiento en el contenido de oxígeno dentro del kerógeno residual y las fracciones generadas (Tissot y Welte, 1979).

**Figura 30.** Diagrama tipo Van krevelen que describe una etapa de “catagénesis” inducida mediante hidropirólisis sobre la muestra G3M8 de la Formación Chipaque (kerógeno tipo II). La convención en color azul representa los valores iniciales de HI y OI (muestra original).

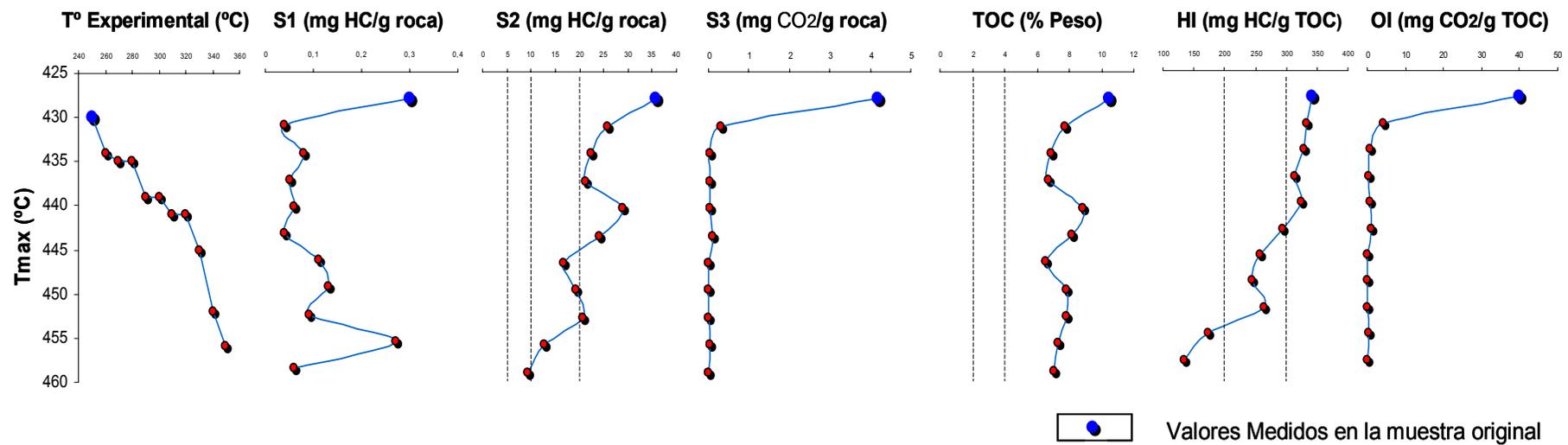


La fracción residual del potencial genético (S<sub>2</sub>), decae a través del rango de maduración, como una función de la degradación termal de la materia orgánica (**Figura 31**) a medida que ocurren las etapas de craqueo del kerógeno con el aumento de la temperatura experimental.

La determinación del %R<sub>o</sub> para los residuos experimentales no fue posible en este trabajo debido al insuficiente recobro de macéras de vitrinita (material leñoso) en cada uno de ellos, lo cual impidió realizar el número de lecturas suficientes para proporcionar valores confiables.



**Figura 31.** Variación de los parámetros geoquímicos en función de la madurez termal, alcanzada mediante experimentos de hidropirólisis en la muestra G3M8 de la Formación Chipáque.





La transformación de la materia orgánica, con relación a la concentración inicial ocurrió aproximadamente en un 40% según el TOC residual medido después de cada hidropirólisis; éste cambio puede ser descrito por la variación cuantitativa de los productos (bitumen retenido y aceite expulsado). Los valores de TOC medidos en los residuos sólidos presentan un comportamiento variable que probablemente indica heterogeneidad en la riqueza orgánica a través de la roca generadora analizada.

## 10.2 FASES ORGÁNICAS GENERADAS

Nordstrom (1985), define una fase como la porción de un sistema que es uniforme, homogénea, físicamente distinta y mecánicamente separable; con base en esta definición, los productos recuperados en cada experiencia (bitumen, aceite, gas) fueron consideradas en este trabajo como tres fases orgánicas diferentes.

Durante la generación de hidrocarburos en el sistema de hidropirólisis, tiene lugar un proceso que ocurre en tres etapas (Lewan, 1997):

1. Generación de bitumen
2. Generación de aceite
3. Generación de gas / pirobitumen

La descomposición del kerógeno a bitumen, involucra el rompimiento de enlaces débiles no-covalentes y tiene lugar a bajo nivel de madurez, produciendo una sustancia enriquecida en hidrocarburos de alto peso molecular y componentes heteroatómicos (Lewan, 1994 en Rubble, 2001), esta primera reacción global parece no estar influenciada por la presencia de agua. A una mayor madurez, el bitumen que es saturado con agua disuelta, sufre descomposición parcial, debido al rompimiento de enlaces covalentes (con energías de activación que varían generalmente de 34 – 67 Kcal/mol, dependiendo del tipo de materia orgánica y del



contenido de azufre. Lewan, 1989; Petters, 1988) produciendo fracciones alifáticas que forman una fase “*aceite inmisible*” (Lewan 1994); dicha fase es expulsada de la roca generadora durante la migración primaria y ocurre sobre la superficie del agua en el sistema de hidropirólisis, como una película “*flotante*”; con el incremento de la madurez, el aceite expulsado y el bitumen retenido, eventualmente se descomponen a gas y pirobitumen (Lewan, 1993).

Las experiencias de hidropirólisis fueron llevadas a cabo en un rango de temperaturas de 260 a 350 °C y presiones entre 594 y 2270 psi en un sistema “*cerrado*”, el cual permite calcular distribuciones cuantitativas de las fases orgánicas generadas con el incremento de la madurez termal (**Tabla 13**).

**Tabla 13.** Condiciones experimentales y fases orgánicas (bitumen y aceite) cuantificadas (mg de producto / g roca).

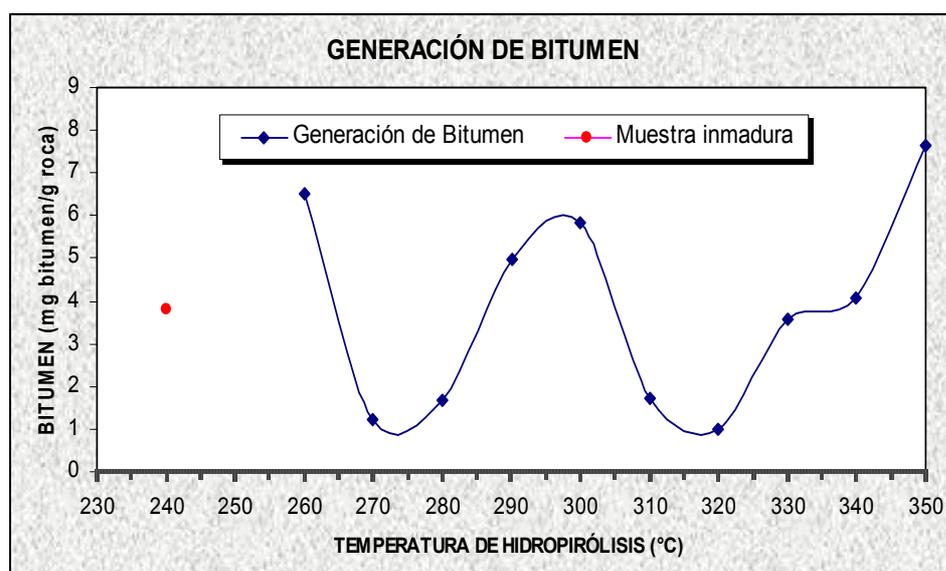
T (°C)	Peso muestra (g)	volumen agua (mL)	Presión (psi)	mg bitumen /g roca	mg aceite /g roca
260	88,96	400	594	6,52	0,85
270	86,11	400	696	1,205	1,22
280	85,5	400	842	1,66	0,66
290	91,53	400	992	4,97	0,79
300	88,05	400	1134	5,83	2,6
310	90,5	400	1318	1,7	1,47
320	90,06	400	1512	0,97	2,7
330	90,46	400	1728	3,58	4,12
340	88,09	400	1990	4,06	7,26
350	90,3	400	2270	7,64	3,1
<b>inmadura</b>				3,8	

Las fases (aceite, gas, bitumen y roca pirolizada) fueron recuperadas y separadas al término de cada experiencia de hidropirólisis para ejecutar una posterior marcha analítica que incluyó: cromatografía líquida, cromatografía de gases y espectrometría de masas como herramientas de caracterización y cuantificación.



**10.2.1 Generación de bitumen.** El bitumen muestra tres etapas (“picos”) de generación importantes en el rango de temperaturas experimentado, correspondientes a 260, 300 y 350 °C, las cuales representan las temperaturas de hidropirólisis a las cuales se recuperó la mayor cantidad de bitumen (**Figura 32**). Los primeros dos picos (260 y 300 °C), están relacionados con una etapa primaria de generación de aceite (inicio de la ventana de generación) y la tercera etapa de generación está caracterizada por la presencia del máximo pico de generación de bitumen el cual ocurre a 350 °C, y no es directamente equivalente al máximo pico de generación de aceite, que tiene lugar a 340 °C (**Figura 33**).

**Figura 32.** Curva cuantitativa de generación (mg bitumen/g de roca) del bitumen. La convención en color rojo corresponde la cantidad de bitumen extraído de la roca original (inmadura).



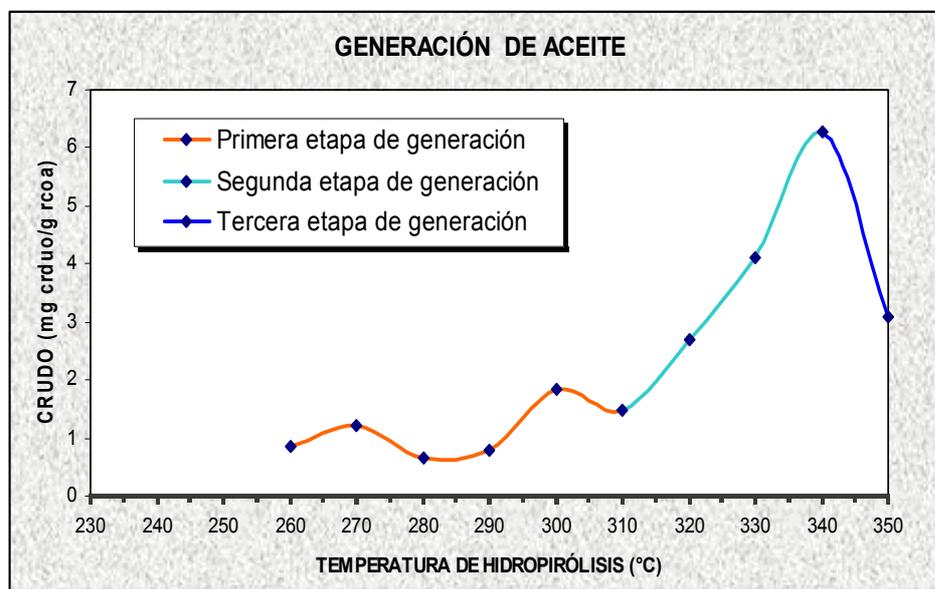
La primera reacción general (*generación de bitumen*) tuvo lugar a etapas de madurez entre 430 y 441 °C Tmax, donde, la degradación parcial del kerógeno a bitumen ocurre a temperaturas de hidropirólisis menores que 310°C, responsables del rompimiento de enlaces débiles no-covalentes en el kerógeno, resultando en la



producción de bitumen. Esta reacción, esta asociada a un incremento de volumen, causado por la expansión del bitumen dentro de la matriz inorgánica de la roca, ocupando de esta manera, el espacio poroso de la misma.

**10.2.2 Generación de aceite.** Con base en la cuantificación de las fases orgánicas generadas (**Figura 33**), se observó que el volumen de aceite generado en cada hidropirólisis aumenta con la temperatura experimental. Con el aumento de la madurez termal ( $T^{\circ}$  experimental  $310 - 340^{\circ}\text{C}$  y/o  $441 - 452^{\circ}\text{C}$  Tmax), aumenta la pendiente de generación hasta alcanzar el pico máximo a  $340^{\circ}\text{C}$ , lo cual sugiere la ocurrencia de una segunda reacción general (*generación de aceite*), que consiste en la descomposición parcial de bitumen a aceite.

**Figura 33.** Curva cuantitativa de generación (mg aceite/g de roca) de aceite, la cual expresa la ocurrencia de tres etapas de generación, propuestas para la roca generadora.



En esta segunda reacción general, el incremento de la temperatura, favorece la solubilidad del agua en hidrocarburos y aceites (Brady, 1982 en Lewan, 1994), así como la descomposición parcial del bitumen; de tal manera que el agua que rodea



la roca se incorpora al bitumen generado a medida que éste se degradada a la fase “*aceite inmisible*”. Como en la primera reacción general, estos dos procesos representan un incremento en el volumen de los componentes orgánicos dentro de la matriz de la roca.

En síntesis, el incremento de volumen asociado a la generación de aceite en la hidropirólisis, presenta al menos tres causas principales:

1. Causa química: craqueo termal
2. Causa física: expansión termal del aceite inmisible generado
3. Causa físico-química: solubilidad del agua en el bitumen a medida que este se descompone a un aceite inmisible (Lewan, 1994).

El efecto acumulativo de estas causas es la creación de una presión interna a medida que el bitumen se descompone parcialmente a un aceite inmisible.

El sincronismo para crear una presión interna y una fuerza ascendente con la descomposición del bitumen a aceite, sugieren que la generación y la expulsión de aceite son dos procesos sincrónicos en donde la segunda es una consecuencia inmediata de la primera.( generación y migración primaria).

**10.2.3 Generación de gas.** La cuantificación total del gas generado no pudo llevarse a cabo por dilatación del sello en la etapa de enfriamiento, sin embargo, se logró efectuar análisis composicional a cada muestra de gas en el rango de madurez estudiado.

Una tercera etapa en la generación de hidrocarburos en las experiencias de hidropirólisis, parece estar representada a 350°C (456 Tmax), donde se muestra un decrecimiento representativo en la cantidad de aceite generado, y coincide con el máximo pico de generación de bitumen representando probablemente, la



transformación del bitumen retenido y el aceite generado a gas y pirobitumen, procesos que tendrían lugar en etapas tardías de la madurez ( $T_{max} > 456^{\circ}\text{C}$ ).

### 10.3 DETERMINACIÓN DE PARAMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE LA CANTIDAD DE ACEITE EXPULSADO EN LA HIDROPIRÓLISIS

La energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia ( $A_0$ ), fueron calculados con base en las cantidades de aceite expulsado a través de la serie de experimentos de hidropirólisis, según el procedimiento descrito en 6.1.1 (**Tabla 14**).

**Tabla 14.** Datos de hidropirólisis empleados para obtener la gráfica de Arrhenius.

Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )	mg Aceite/g Roca	$X_T$	$1-X_T$	$1/(1-X_T)$	$\text{Ln}1/(1-X_T)$	k	$\text{Ln k}$
533	0,854	0,1177	0,8823	1,1335	0,1253	0,0017	-6,3540
543	1,220	0,1682	0,8318	1,2022	0,1841	0,0026	-5,9689
553	0,660	0,0909	0,9091	1,1000	0,0953	0,0013	-6,6272
563	0,793	0,1093	0,8907	1,1228	0,1158	0,0016	-6,4327
573	2,603	0,3588	0,6412	1,5595	0,4444	0,0062	-5,0877
583	1,466	0,2021	0,7979	1,2532	0,2257	0,0031	-5,7651
593	2,700	0,3722	0,6278	1,5928	0,4655	0,0065	-5,0414
603	4,123	0,5683	0,4317	2,3164	0,8400	0,0117	-4,4510
<b>613</b>	<b>7.255</b>						

← Máxima Generación de Aceite

En la gráfica de Arrhenius ( $\text{Ln k}$  vs  $1/T$ ), la relación lineal de los datos permite definir los parámetros cinéticos ( $E_a$  y  $A_0$ ) a partir de la pendiente e intercepción respectivamente (**Figura 34**).

Reemplazando los valores obtenidos (pendiente e intercepción) en la forma logarítmica de la ecuación 8, resulta:

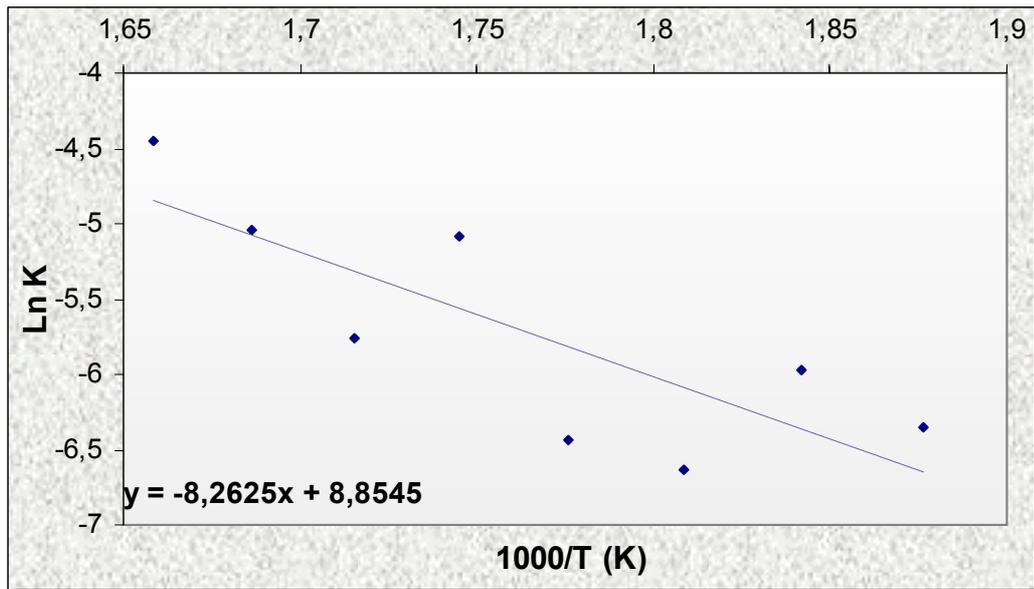
$$\text{Ln } k_T = \text{LN } A_0 - E_a/RT$$

Entonces;  $E_a = 68.7 \text{ KJ / mol} = 16.4 \text{ Kcal / mol}$  y



$$A_o = (e^{8.8545}) = 7005.8 \text{ h}^{-1} = 116.76 \text{ s}^{-1}$$

**Figura 34:** Grafica de Arrhenius derivada de las cantidades de aceite expulsado en la hidropirólisis de la muestra G3M8 de la Formación Chipaque.



Los parámetros cinéticos así obtenidos han sido empleados para realizar determinaciones razonables acerca del tiempo y volumen de aceite generado y expulsado bajo diversas historias termal en diferentes sistemas petrolíferos (Hunt et al., 1991).



## 11. CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES ORGÁNICAS GENERADAS

La caracterización de las fases orgánicas bitumen, crudo y gas se realizó empleando cromatografía líquida, cromatografía de gases y espectrometría de masas, siguiendo la metodología descrita en el capítulo 8.

### 11.1 CARACTERIZACIÓN DEL GAS GENERADO

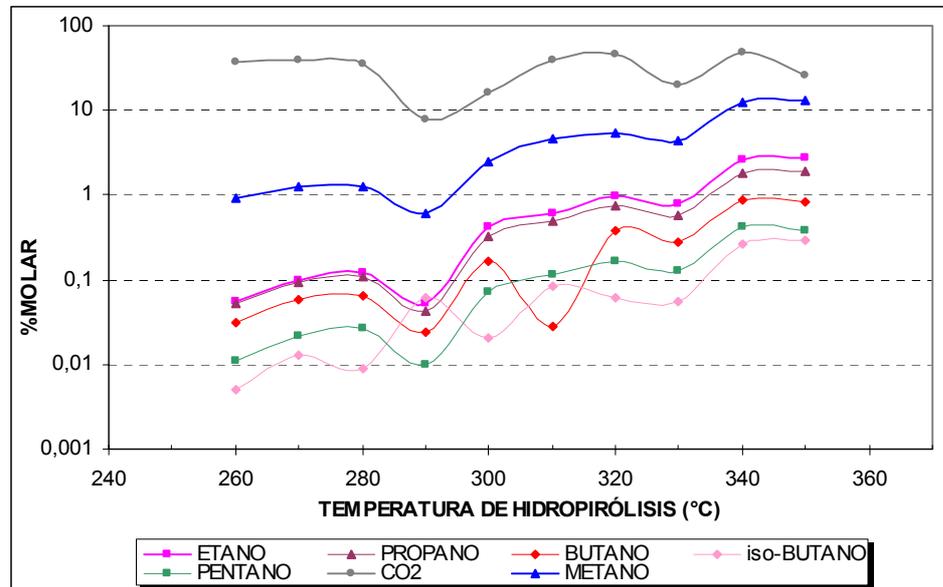
La fase gaseosa generada en cada etapa de maduración se analizó mediante cromatografía de gases, obteniendo la composición molar de cada muestra de gas (sección 8.3.4). La cuantificación total del gas generado en cada hidropirólisis no fue posible debido a inconvenientes técnicos en la etapa de enfriamiento del reactor.

El dióxido de carbono y el metano fueron los gases generados en mayor proporción, seguidos por el etano, propano, butano y pentano. La distribución composicional permitió deducir una disminución en la proporción molar de los hidrocarburos a medida que aumenta el número de átomos de carbono (**anexo 1**).

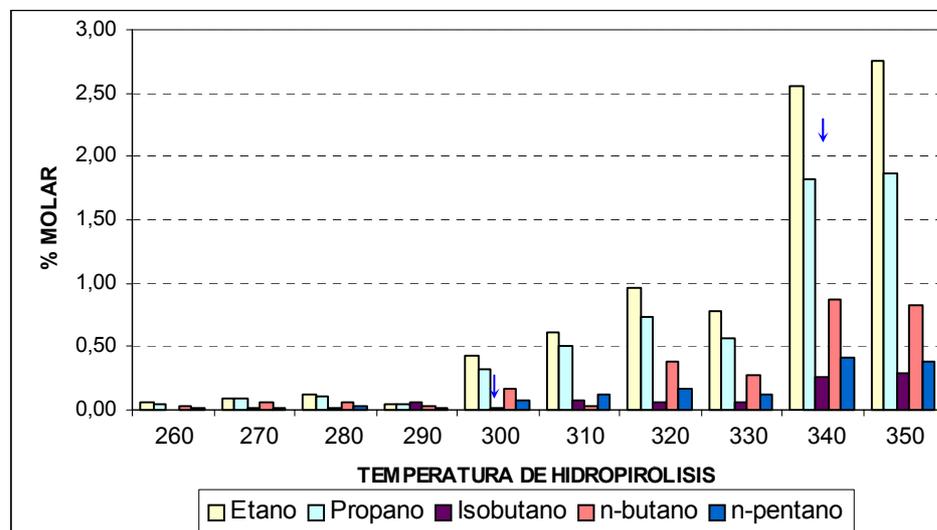
El análisis de la serie de muestras de gas mostró un aumento progresivo en la generación de hidrocarburos de bajo peso molecular (metano, etano, propano, butano, pentano) (**Figura 35 y 36**) con el aumento de la temperatura (**anexo 1**).



**Figura 35.** Gases generados durante la hidropirólisis en el rango de temperaturas comprendido entre 260 – 350°C.



**Figura 36.** Hidrocarburos generados en mayor proporción durante la hidropirólisis en el rango de temperaturas comprendido entre 260 – 350°C.



En la **Figura 36** se observan 2 incrementos importantes en la generación de los hidrocarburos gaseosos, que corresponden a temperaturas de hidropirólisis de 300 y 340 °C, como consecuencia del craqueo del aceite y bitumen.



En el cromatograma de la muestra de bitumen obtenido a 300°C (**Figura 40 D**), se observa la disminución de las n-parafinas de bajo peso molecular como consecuencia del craqueo a gas, al igual que la muestra de aceite obtenida a 350°C (**Figura 40 E**) donde disminuyen notablemente la n-parafinas de alto peso molecular (> n-C20).

## 11.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE Y BITUMEN

Los aceites y bitúmenes obtenidos en el intervalo de madurez termal estudiado se analizaron inicialmente por cromatografía líquida, seguido por cromatografía gaseosa y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

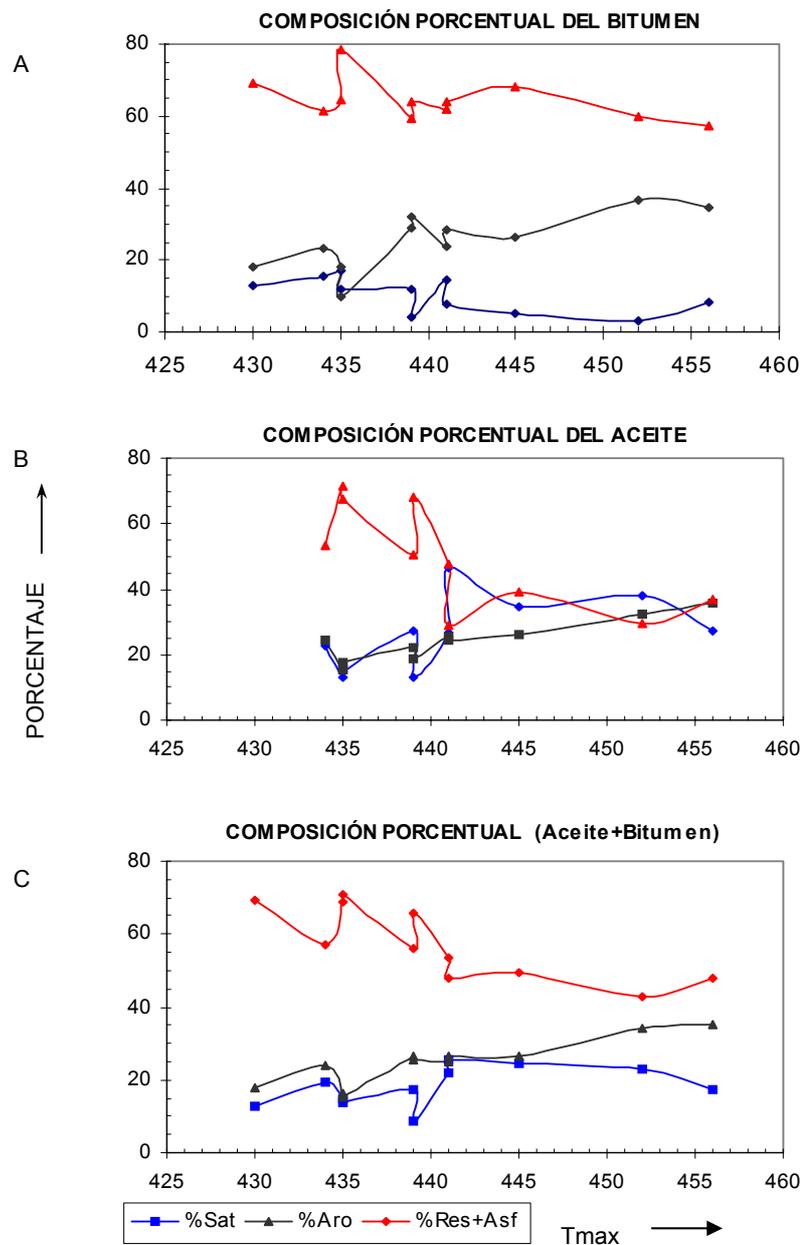
**11.2.1 Cromatografía líquida.** La caracterización inicia determinando la distribución de las fracciones (saturados, aromáticos y resinas más asfaltenos) en las muestras de aceite y bitumen resultantes de cada temperatura de reacción, empleando para esto cromatografía líquida en columna abierta (**Tabla 15, Figura 37**).

**Tabla 15.** Composición porcentual de las fracciones en las muestras de bitumen y crudo en el intervalo de temperatura estudiado.

T(°C)	BITUMEN			ACEITE			PROMEDIOL		
	%Sat	%Aro	%res+asf	%Sat	%Aro	%res+asf	%Sat	%Aro	%res+ asf
INMAD.	12,96	17,9	69,14	--	--	--	12,96	17,90	69,14
260	15,7	23,03	61,27	22,52	24,32	53,16	19,37	23,73	56,90
270	17,2	18,19	64,61	13,3	15,43	71,27	14,59	16,37	69,04
280	11,95	9,78	78,27	14,74	17,51	67,75	13,92	15,21	70,87
290	11,65	28,75	59,6	27,27	22,27	50,46	17,33	26,40	56,27
300	4,34	31,88	63,78	13,14	19	67,86	8,73	25,45	65,82
310	14,28	23,81	61,91	26,78	25,44	47,78	21,83	24,80	53,37
320	7,63	28,42	63,95	46,27	24,23	29,2	25,36	26,64	48,01
330	5,22	26,5	68,28	34,85	26,14	39,01	24,44	26,27	49,29
340	3,32	36,88	59,8	38,19	32,36	29,45	22,71	34,37	42,92
350	8,48	34,4	57,12	27,5	35,56	36,94	17,09	34,92	47,99



**Figura 37.** Composición porcentual de las fases orgánicas generadas (aceite y bitumen) en el rango de temperaturas 260 – 350°C. A. Distribución de las fracciones en las muestras de bitumen, B. Distribución de las fracciones en las muestras de aceite, C. Distribución de las fracciones en los productos totales (aceite+bitumen). Las gráficas A y C incluyen la composición del bitumen de la roca inmadura (Tmax: 430).





El extracto de la roca inmadura y los bitúmenes retenidos en la roca pirolizada dentro del rango de madurez termal estudiado, muestran similitud, la cual se basa en el contenido mayoritario de resinas y asfaltenos, por retención en la matriz de la roca (**Tabla 15**). La composición de los extractos (saturados, aromáticos y resinas + asfaltenos o NSO) muestra un contenido relativamente alto de compuestos NSO, superiores al 57% y bajas concentraciones de hidrocarburos saturados (menores del 15%)(**Figura 37 A**).

Los aceites generados a bajos niveles de madurez están enriquecidos con compuestos NSO (entre 50 – 70%) (**Tabla 15**), presentando distribuciones porcentuales semejantes para las fracciones saturada y aromática. Con el aumento de la madurez termal (a partir de 441°C T<sub>máx</sub>), desciende el porcentaje composicional de las resinas y asfaltenos produciendo un enriquecimiento de las fracciones saturada y aromática, debido posiblemente al craqueo del bitumen; que coincide con el inicio la segunda etapa de generación en el sistema (generación de aceite) (**Figura 37 B**). A partir de esta temperatura, se observa en la distribución de las fracciones, porcentajes similares para las tres fracciones estudiadas.

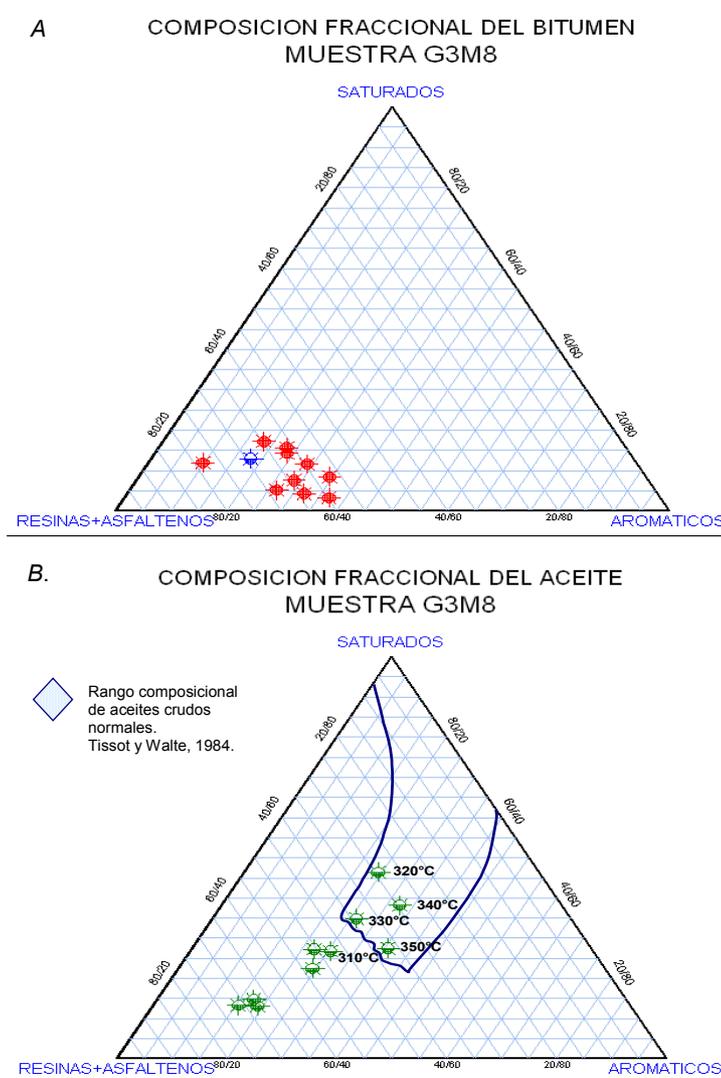
Las variaciones en la distribución de las fracciones en los bitúmenes extraídos y los aceites expulsados, pueden también ser ilustradas mediante el uso de diagramas ternarios. El diagrama ternario, presentado en la **Figura 38**, permite distinguir claramente que los aceites inmiscibles generados se enriquecen progresivamente en saturados y aromáticos, mientras que los bitúmenes retenidos presentan a lo largo del intervalo de madurez termal estudiado altas concentraciones de resinas + asfaltenos.

Los aceites expulsados a partir de 310°C (temperatura a la cual se propone el inicio de la segunda etapa de generación de hidrocarburos en el sistema de hidropirólisis) se ubican dentro un área que representa el rango composicional de



los *aceites crudos normales* (**Figura 38 B**) según la clasificación propuesta por Tissot & Welte, 1984; realizada con base en un tratamiento estadístico sobre la distribución de las fracciones (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas + asfaltenos) en 636 crudos de yacimiento.

**Figura 38.** Ilustración de la distribución fraccional mediante diagramas ternarios, de los productos (bitumen y aceite) recuperados de los experimentos de hidropirólisis. En el diagrama A, la convención de color azul representa la composición del bitumen extraído de la roca original.





**11.2.2 Análisis de isoprenoides acíclicos (Pr y Ph) por cromatografía de gases.** La fracciones saturadas de los aceites y bitúmenes fueron analizadas por cromatografía de gases, permitiendo adquirir la distribución de los n-alcános e isoprenoides presentes en las muestras, donde se estudiaron específicamente las relaciones pristano / fitano (Pr/Ph), Pr/n-C<sub>17</sub> y Ph/n-C<sub>18</sub>. El patrón cualitativo empleado en la identificación de los hidrocarburos lineales contenía compuestos desde n-C<sub>14</sub> hasta n-C<sub>33</sub>.

- **Evaluación de la reproducibilidad de los tiempos de retención.** El análisis estadístico de los tiempos de retención, se realizó empleando una muestra de aceite y bitúmen (ambas obtenidas a 300°C), considerando la desviación estandar ( $\sigma$ ) y el coeficiente de variación (C.V %), los cuales mostraron valores entre 0.0006 - 0.0025 para la desviación estandar y en el rango 0.001 – 0.009% para el coeficiente de variación (menor al 10%), lo cual garantiza la reproducibilidad de los tiempos de retención con el método empleado (sección 8.4.3, **anexo 2**).
- **Evaluación de la reproducibilidad de las alturas de los picos cromatográficos.** El análisis estadístico de las alturas cromatográficas, se realizó empleando una muestra de aceite y bitúmen, considerando la desviación estandar ( $\sigma$ ) y el coeficiente de variación (C.V %), los cuales mostraron valores entre 0.2088 – 7.43 para la desviación estandar y en el rango 1.7854 – 5.5719% para el coeficiente de variación (menor al 10%), lo cual garantiza la reproducibilidad de las altura de los picos cromatográficos, con el método empleado (sección 8.4.3, **anexo 2**).

El reconocimiento de los isoprenoides pristano y fitano se realizó utilizando espectrometría de masas, con un porcentaje de correlación del 98% entre el



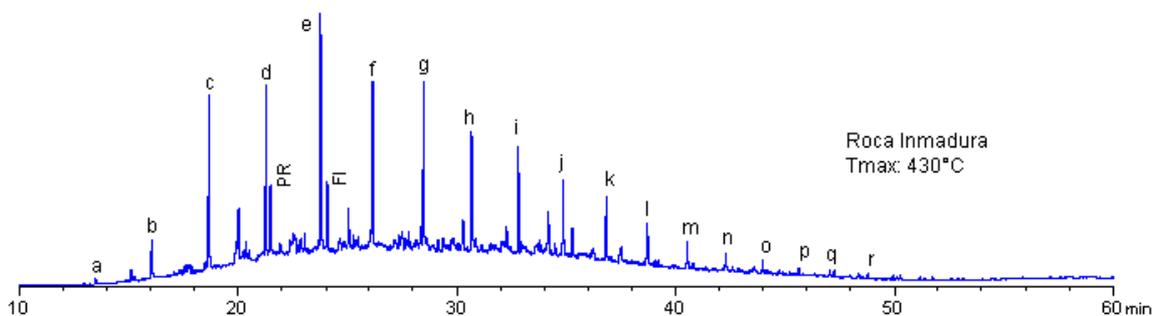
fragmentograma de la muestra analizada y la base de datos *NIST MS Search 98* para el pristano y del 96% para el fitano (sección 8.4.3, **anexo 5**).

El análisis de las muestras de aceite y bitumen obtenidas mediante hidropirólisis en el intervalo de madurez estudiado, por cromatografía de gases; permitió obtener la distribución de las n-parafinas en el intervalo de n-C13 a n-C33 (que fueron identificados con el patrón cualitativo, sección 8.4.3), señaladas en las **Figuras 39 y 40** y denotadas con letras minúsculas (a, corresponde a n-C14; b, n-C15... t, n-C33).

El cromatograma de la muestra de bitumen extraído de la roca inmadura, indica un contenido alto de parafinas de bajo peso molecular (desde n-C16 a n-C20), donde la n-parafina mayoritaria es n-C18 y el isoprenoide más abundante es el fitano (**Tabla 16**) (**Figura 39**).

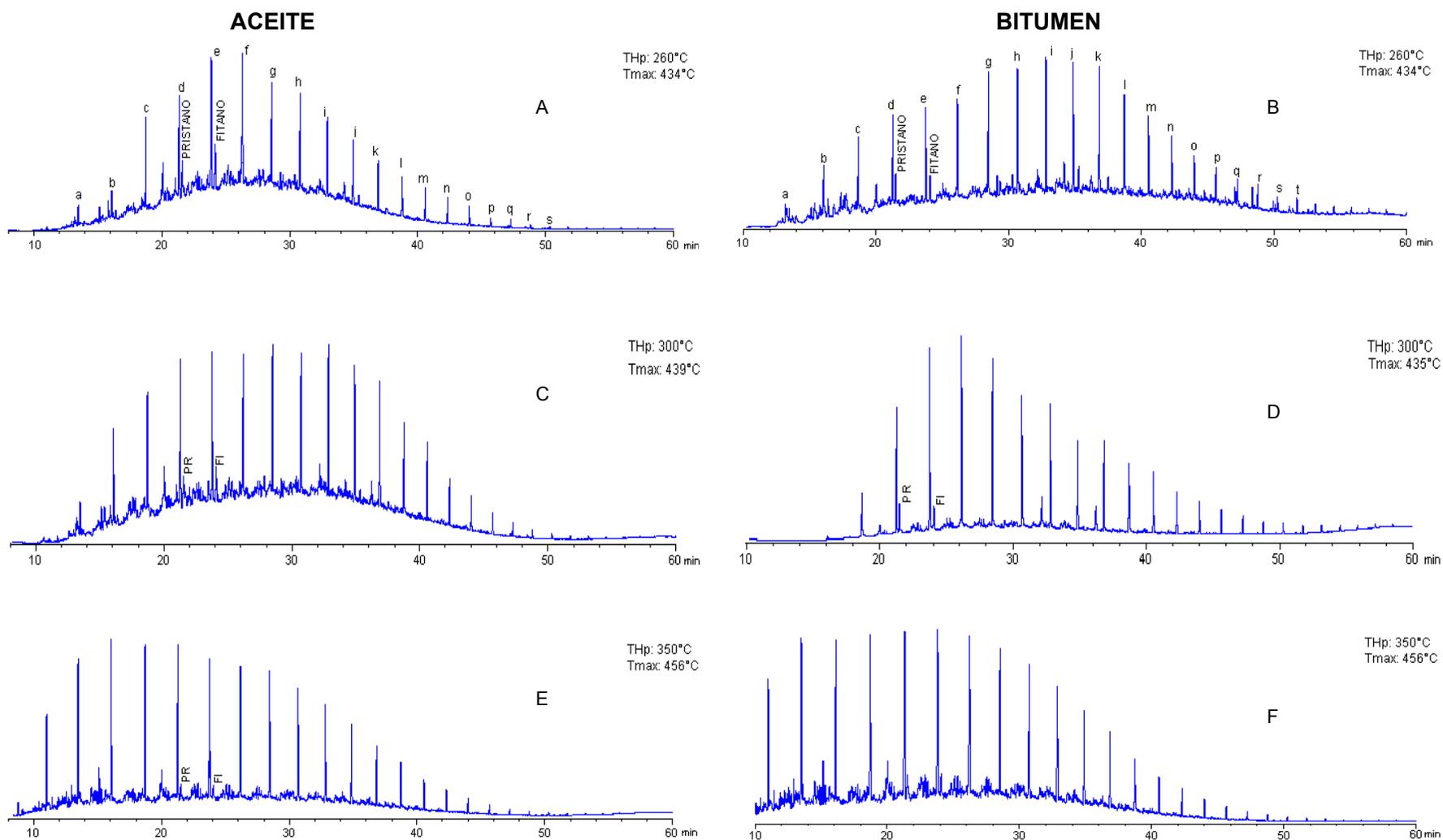
A bajos niveles de madurez (434°C Tmax, **Figura 40A**) el aceite expulsado presenta un alto contenido de compuestos de bajo peso molecular, similar a la distribución observada en la muestra de bitumen de la roca inmadura (**Figura 39**); mientras que el bitumen retenido al mismo grado de madurez, presenta además, un incremento en el contenido de parafinas mayores de n-C20.

**Figura 39.** Cromatograma de gases de la muestra de roca inmadura.





**Figura 40** Cromatogramas de la fracción saturada en los aceites y extractos obtenidos por hidropirólisis en el rango de madurez estudiado.





Con el incremento de la madurez (hasta 439°C), el aceite expulsado es enriquecido en n-parafinas de bajo (menores de n-C20) y alto peso molecular (mayores de n-C20), lo cual se puede deberse a la expulsión de estos compuestos desde la roca y/o craqueo del bitumen. La primera suposición concuerda con los resultados observados en la muestra de bitumen retenido, al mismo grado de madurez (**Figura 40 D**), en el cual se observa una disminución considerable de los compuestos del alto y bajo peso molecular; esto puede considerarse como una consecuencia de la expulsión de tales compuestos a la fase aceite, o como un efecto del craqueo de bitumen a gas.

El análisis de las muestras de aceite en el máximo grado de madurez alcanzado (456°C Tmax), revela un enriquecimiento en parafinas de bajo peso molecular como resultado del craqueo del bitumen y disminución de los compuestos pesados, observados a niveles de madurez menores, posiblemente debido a craqueo de estos compuestos a gas. Igualmente, el perfil cromatográfico obtenido para el bitumen al mismo grado de madurez, muestra un aumento de parafinas de alto y bajo peso molecular, por descomposición termal del kerógeno.

### 11.3 CORRELACIÓN ACEITE – ROCA

La correlación en este trabajo fue evaluada a partir de los perfiles cromatográficos (anexo 4) con base en relaciones de abundancia de los compuestos pristano, fitano, n-C<sub>17</sub> y n-C<sub>18</sub>, y considerando la hipótesis de que *“la composición de la materia orgánica de la roca fuente es transmitida al aceite”* (Peters y Moldowan 1993). De esta forma, se asume que la comparación entre el aceite generado empleando hidropirólisis y los extractos de su respectiva roca fuente a los diferentes niveles de madurez alcanzados, poseen un alto grado de correlación.



**Tabla 16.** Valores de los parámetros Pr/Ph, Pr/n-C17 y Ph/n-C18 dentro del intervalo de madurez de 430 a 456°C Tmax, para las muestras de aceite y bitumen recuperadas en la hidropirólisis.

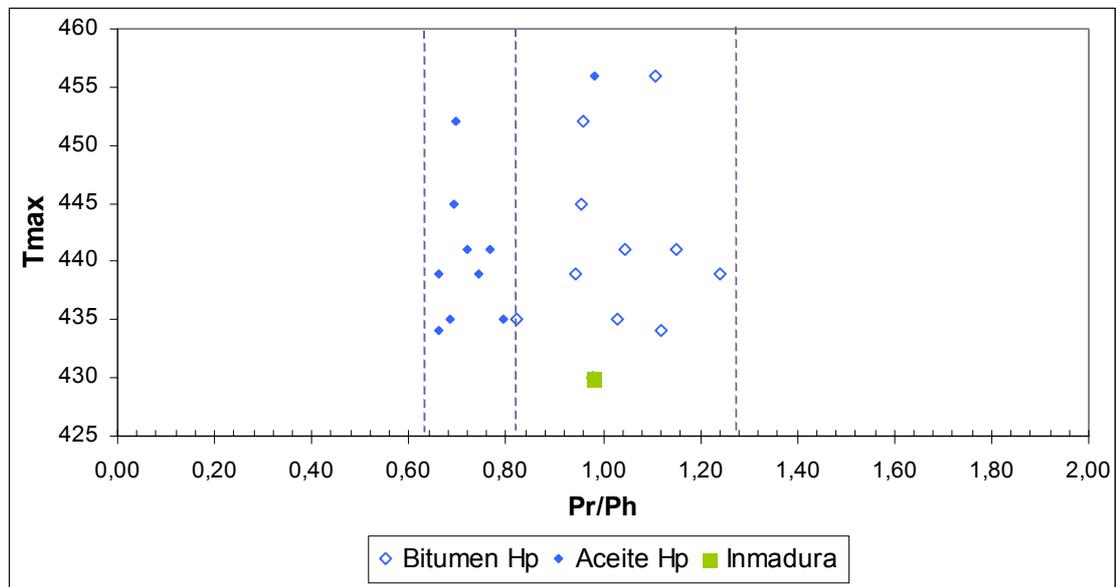
T (°C) Hidropirólisis	ACEITE				BITUMEN		
	Tmax	Pr/n-C17	Ph/n-C18	Pr/Ph	Pr/n-C17	Ph/n-C18	Pr/Ph
Inmadura	430	0,47	0,35	0,98			
260°C	434	0,24	0,33	0,66	0,33	0,28	1,12
270°C	435	0,27	0,31	0,68	0,6	0,06	1,03
280°C	435	0,25	0,30	0,79	0,46	0,08	0,82
290°C	439	0,2	0,27	0,66	0,13	0,11	0,94
300°C	439	0,18	0,23	0,74	0,22	0,12	1,24
310°C	441	0,22	0,27	0,77	0,31	0,10	1,04
320°C	441	0,2	0,29	0,72	0,51	0,41	1,15
330°C	445	0,21	0,31	0,69	0,3	0,06	0,95
340°C	452	0,16	0,23	0,70	0,19	0,18	0,96
350°C	456	0,08	0,09	0,98	0,15	0,14	1,11

Para los aceites generados en el rango de madurez experimentado, se encontraron valores de la relación Pr/Ph para los aceites, entre 0.66-0.79 en un intervalo de madurez entre 434 - 452°C Tmax y 0.98 para el máximo grado de madurez alcanzado (456°C Tmax). El incremento representativo en la relación Pr/Ph medida en esta muestra de aceite, se debe al aumento en la intensidad del fitano comparado con el pristano, lo cual es una consecuencia de la madurez (Philp, 1985; Johns, 1986; Peters y Moldowan 1993; Lewan *et al.*, 2001; Lewan *et al.*, 2003) (**Tabla 16, Figura 41**).

Los valores obtenidos para la relación Pr/Ph de las muestras de bitumen en el proceso de maduración (430 – 456°C Tmax), estuvieron entre 0.82 – 1.24 y presentaron mayor dispersión comparados con los valores obtenidos en las muestras de aceite, probablemente por efectos de madurez donde los procesos de retención de bitumen en la matriz de la roca y descomposición de este a la fase aceite estarían influyendo (**Figura 41**).



**Figura 41.** Variación de la relación Pr / Ph, en aceites y extractos obtenidos por hidropirólisis, en el intervalo de madurez termal entre 430 a 456°C Tmax.



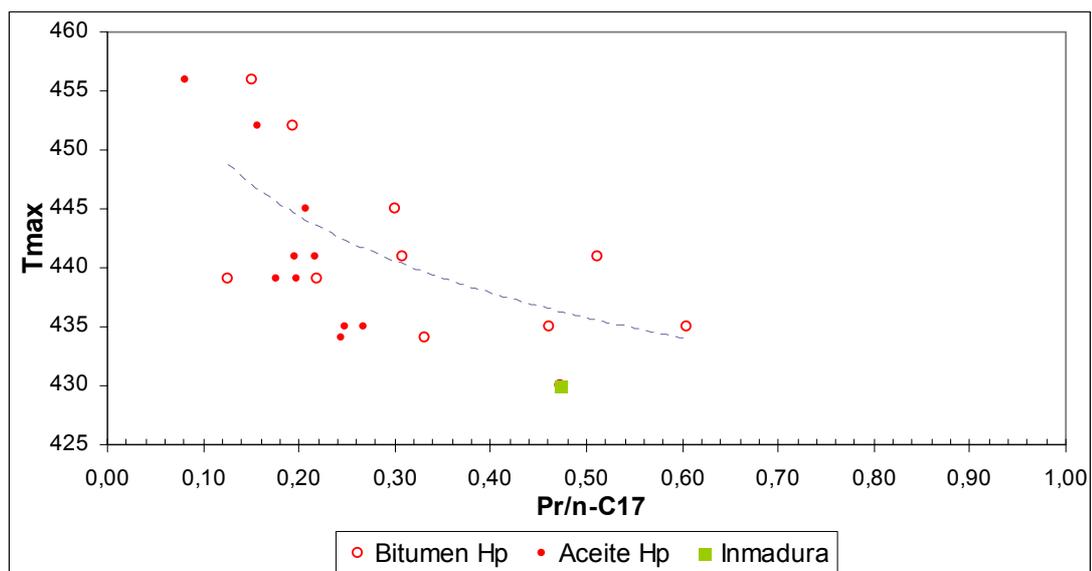
El parámetro Pr/Ph en las muestras de aceite no sufre cambios significativos con la madurez en el intervalo estudiado, igualmente, la relación Pr/Ph en las muestras de bitumen no presenta ninguna tendencia con la madurez. El comportamiento del parámetro Pr/Ph en cuanto a madurez, para las muestras de aceite y bitumen, son similares; sin embargo, difieren notablemente en el significado en la interpretación de ambientes de depositación (**Figura 41**). Así, el promedio de los valores de este parámetro para el aceite es 0.71 (excluyendo la muestra a mayor grado de madurez, 0.98) con desviación estándar: 0.046, coeficiente de variación: 6.46% , mientras que para el bitumen el promedio de los valores es 1.04 con desviación estándar: 0.116, coeficiente de variación: 11.7%, el cual no cumple con los estándares indicados por las buenas practicas de laboratorio para ser empleado en la correlación, ya que el coeficiente de variación es mayor que el 10%. Además, se observa inversión total del parámetro de una fase a otra. Por lo tanto, no existe correlación positiva aceite-roca empleando el parámetro Pr/Ph en el intervalo de madurez estudiado. Los valores hallados en la relación Pr/n-C<sub>17</sub> en



muestras de aceite son menores que 0.5 (**Tabla 16**), los cuales muestran claramente una tendencia al decaimiento de la relación por efecto de la madurez, esto, debido al aumento en la concentración de n-parafinas con relación a los isoprenoides en el craqueo; obteniendo un valor de 0.08 en el parámetro al máximo grado de madurez alcanzado (456°C T<sub>max</sub>).

Los valores obtenidos para la relación Pr/n-C<sub>17</sub> en las muestras de bitumen marcan la misma tendencia observada en las muestras de aceite (disminución en el parámetro con la madurez), pero estos difieren notablemente en los valores de la relación; los cuales, son mayores para las muestras de bitumen (**Tabla 16**, **Figura 42**). Estos resultados podrían ser explicados por efectos de retención de los isoprenoides en el complejo molecular que compone el bitumen, el cual disminuiría la concentración de estos en el aceite expulsado, aumentando la ocurrencia de los isoprenoides en los extractos de roca pirolizada.

**Figura 42.** Variación de la relación Pr/n-C<sub>17</sub> en muestras de aceites y extractos recuperados en la hidropirólisis, en el intervalo de madurez termal entre 430 a 456°C T<sub>max</sub>.





El parámetro Ph/n-C<sub>18</sub> al igual que la relación Pr/n-C<sub>17</sub> se afectó con la madurez termal alcanzada en los experimentos de hidropirólisis, indicando un decaimiento progresivo del parámetro con la madurez (**Tabla 16, anexo 6**).

La distribución de los biomarcadores pristano, fitano y los valores de los parámetros Pr/Ph, Pr/n-C<sub>17</sub>, Ph/n-C<sub>18</sub> estudiados en esta sección, pueden aportar alguna información acerca del ambiente de depositación de la materia orgánica en la muestra de roca generadora analizada y evidenciar los grados de madurez alcanzados mediante hidropirólisis. En cuanto al ambiente de depositación de la materia orgánica, los valores de las relaciones Pr/Ph y Pr/n-C<sub>17</sub> para las muestras de aceite hacen referencia a un ambiente de depositación bajo condiciones anóxicas–subóxicas (Lijmbach ,1975). No obstante, estos resultados no son del todo concluyentes; para lograr un alto grado de confiabilidad sería necesario corroborar estos resultados empleando otros parámetros (triterpanos, esteranos, etc.) y análisis adicionales (contenido de azufre, e.t.c.) (Johns R. B. 1986; Peters y Moldowan 1993).

Con relación a la madurez, el decrecimiento de los parámetros Pr/n-C<sub>17</sub>, Ph/n-C<sub>18</sub> (en el intervalo de madurez estudiado) confirman el proceso de maduración simulado en el laboratorio.

#### **11.4 CORRELACIÓN ACEITE – ACEITE**

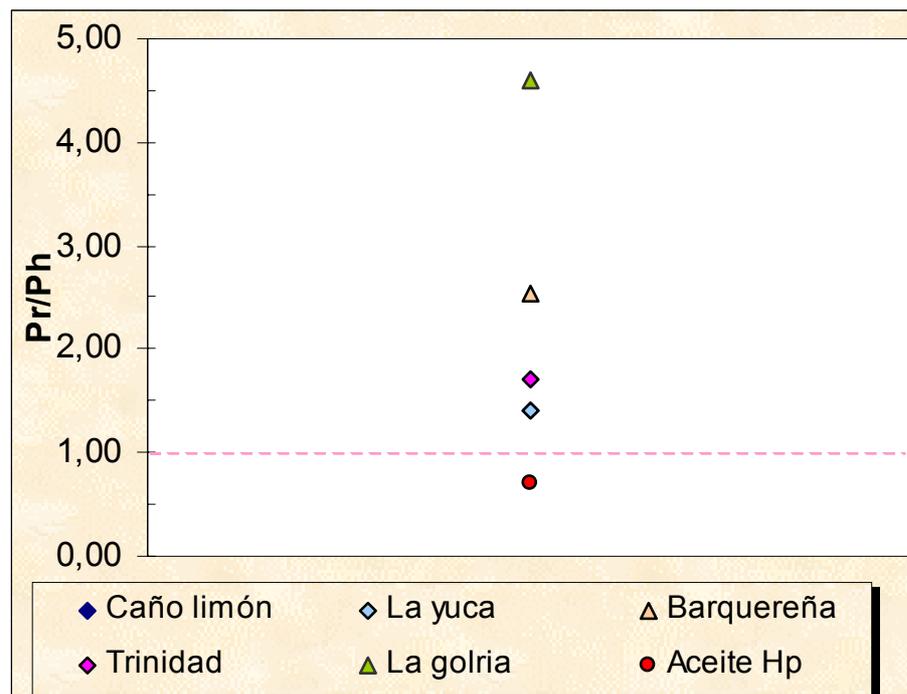
Con base en los resultados obtenidos en la sección anterior se realizó una correlación geoquímica entre los aceites obtenidos empleando hidropirólisis y algunas muestras de crudos “naturales” explotados en la cuenca Llanos Orientales (los crudos disponibles de pozos ubicados en el Piedemonte Llanero presentan relaciones de biomarcadores que sugieren un ambiente depositacional de tipo continental para su material orgánico fuente; por tal motivo fueron descartados



para la presente correlación) y algunos muestreados en resumaderos cercanos al Páramo de Guina (ubicación de la muestra analizada) se encuentran altamente biodegradados.

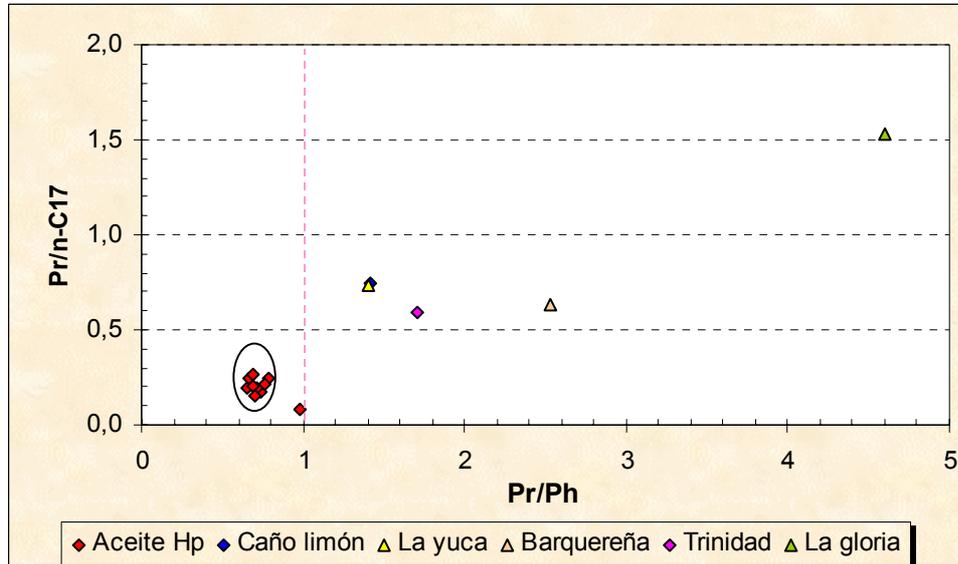
Los crudos de la cuenca Llanos Orientales empleados en este trabajo corresponden a los los pozos Caño Limón, La Yuca, Barquereña, Trinidad y La Gloria.

**Figura 43.** Variación del parámetro Pr/Ph para los aceites generados mediante hidropirólisis y los crudos de los pozos Caño Limón, La Yuca, Barquereña, Trinidad y La Gloria.





**Figura 44.** Correlación aceite – crudo con base en los parámetros Pr/Ph y Pr/n-C<sub>17</sub> .



Los valores de la relación  $Pr/Ph > 1$  (**Figura 43**) en los crudos de la cuenca Llanos, indican un ambiente de depositación bajo condiciones oxidantes, contrario a lo que sugieren los valores de esta relación en las muestras de aceite obtenidas por hidropirólisis. La **Figura 44** integrada por los parámetros Pr/Ph y Pr/n-C<sub>17</sub> sugiere que existe una correlación negativa entre los aceites generados artificialmente y los crudos naturalmente producidos de la cuenca Llanos que fueron empleados en este estudio.



## 12. RESULTADOS COMPARATIVOS DE LA CINÉTICA EXPERIMENTAL

Los parámetros cinéticos obtenidos empleando hidropirólisis y pirólisis Rock–Eval se aplicaron al modelamiento del pozo Tamauka -1 (Cuenca Cordillera Oriental) usando el software BasinMod<sup>®</sup>-1D (Platte River Associates Inc).

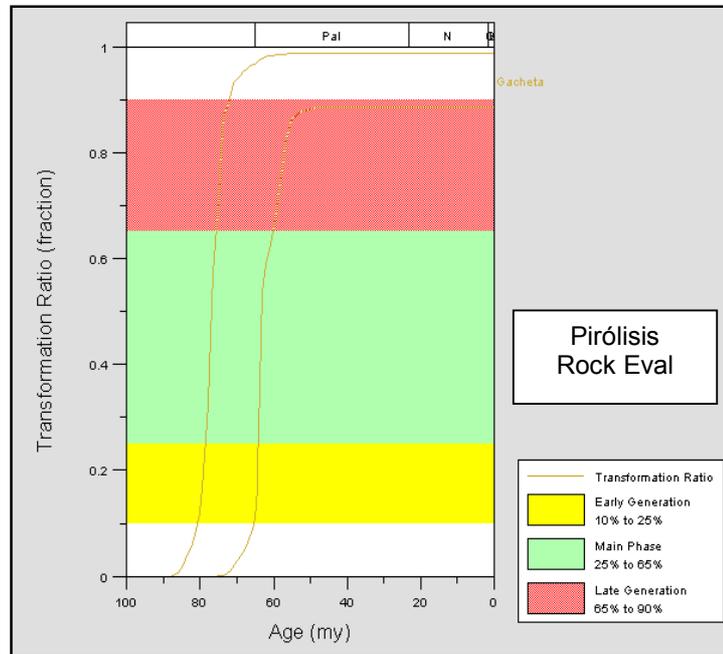
En dicho modelamiento, la estratigrafía está basada en los reportes palinológicos de los pozos Corrales -1 y Tamuka – 1 según reporte interno Ecopetrol (1997), los valores de espesor estratigráfico fueron complementados con los propuestos para el sector de Sogamoso por Fajardo G. (1998). Adicionalmente, se asumió el flujo de calor variable en el tiempo, propuesto por Sanmiguel y Villarreal (2004, en edición) y los datos de pirólisis Rock Eval así como los valores de reflectancia de la vitrinita fueron tomados de Ecopetrol (1997, Reporte interno).

### 12.1 CINÉTICA ROCK EVAL

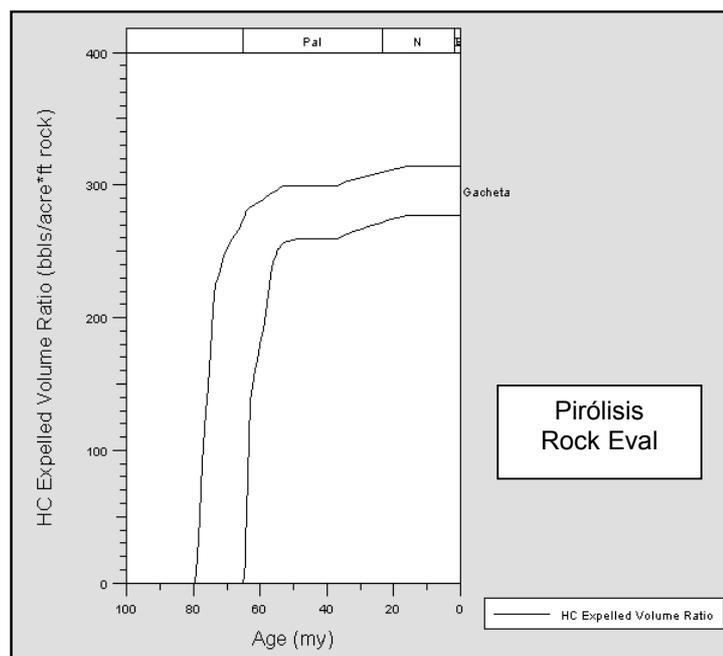
La cinética Rock Eval estima que la expulsión de aceite inicia en el campaniano, hace aproximadamente 78.7 Ma en la base de la Formación Chipaque y que la transformación (fraccional) de la materia orgánica que inició hace 85 Ma (santoniano), alcanzó el 98 % después de 63 Ma (en la base) y el 89% hace 48 Ma (en el tope), lo cual indicaría que el potencial generador actual de la Formación Chipaque en el área es muy pobre a casi nulo (**Figura 45**). El volumen de hidrocarburos expulsados de la Formación Chipaque alcanzó 314.4 bbls / acre \* pie roca, iniciando en el campaniano, hace 78.7 Ma (**Figura 46**). El principal producto expulsado es gas (hasta 1390 pies<sup>3</sup> / acre \* pie roca); esta expulsión inició para la base de la formación, hace 78.7 Ma mientras que para el tope ocurrió desde hace 65 Ma (maastrichtiano tardío) (**Figura 47**).



**Figura 45:** Tasa de transformación (fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).

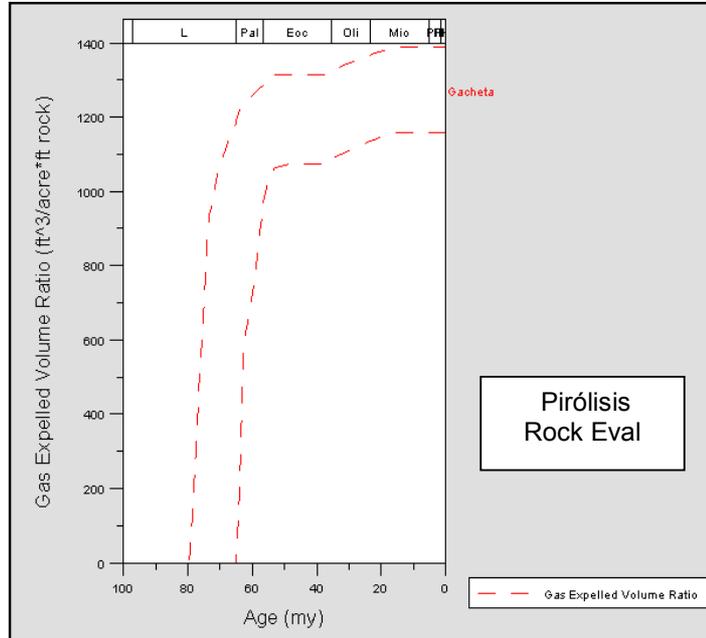


**Figura 46:** Volumen de hidrocarburos expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).

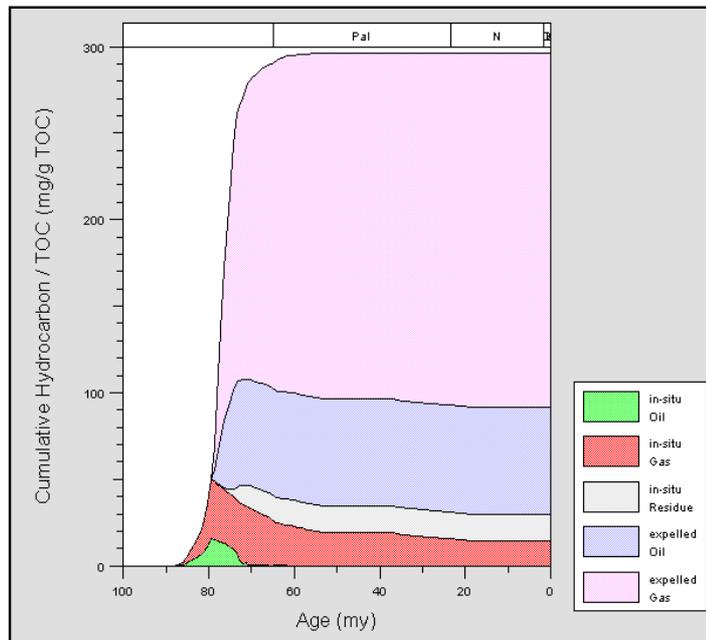




**Figura 47:** Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).



**Figura 48:** Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).



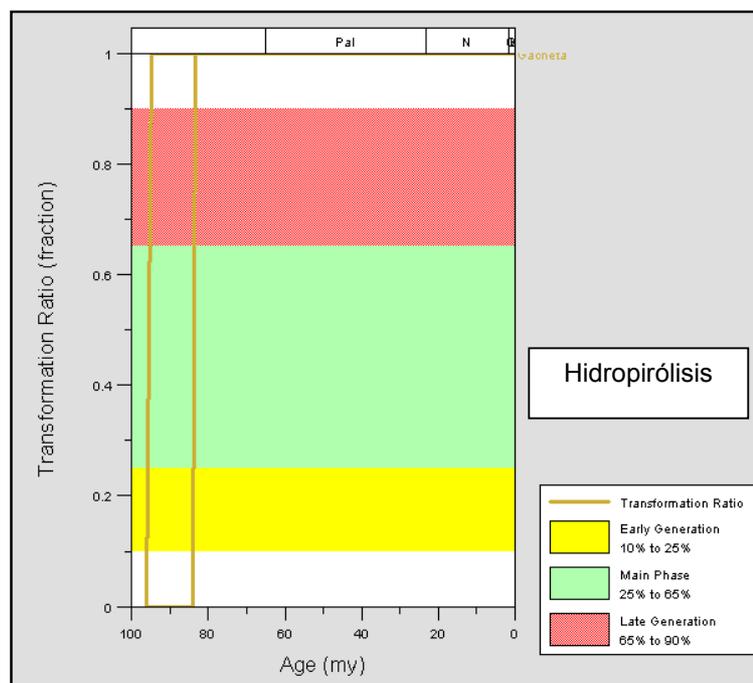


## 12.2 CINÉTICA HIDROPIRÓLISIS

El modelamiento a partir de los parámetros cinéticos obtenidos en la hidropirólisis, indica que la transformación total (100%) de la materia orgánica tuvo lugar entre 95 y 83 Ma. (Cenomaniano – Campaniano), lo cual permite deducir que el potencial generador de esta formación en el área está totalmente agotado (**Figura 49**).

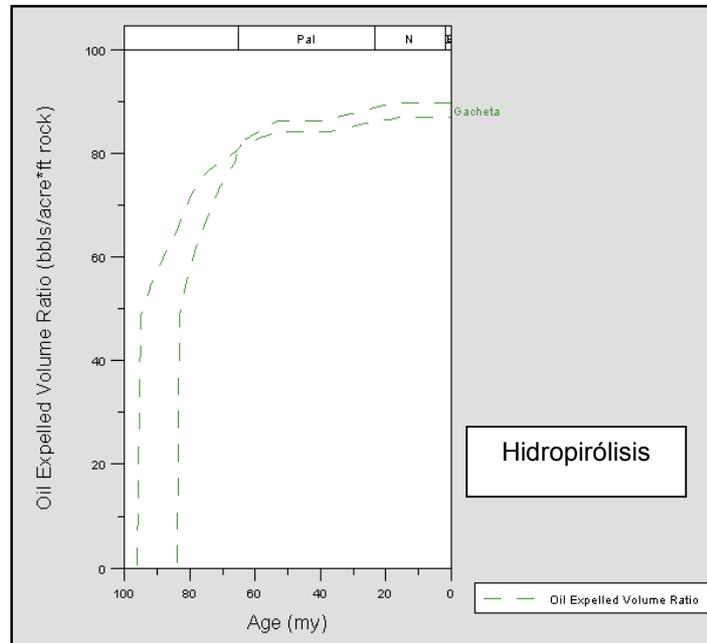
En este modelamiento (hidropirólisis), la expulsión de aceite y gas (**Figuras 50 y 51**) ocurren muy temprano y rápidamente (aproximadamente el 50% hace 95 Ma para la parte basal de la formación). El volumen de aceite expulsado alcanzó 89.7 (bbls / acre \* pie roca) y de gas 1348.6 (pies<sup>3</sup>/acre \* pie roca); siendo este último, el principal producto expulsado (**Figura 52**).

**Figura 49:** Tasa de transformación (Fraccional) como una función del tiempo para la Formación Chipaque en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).

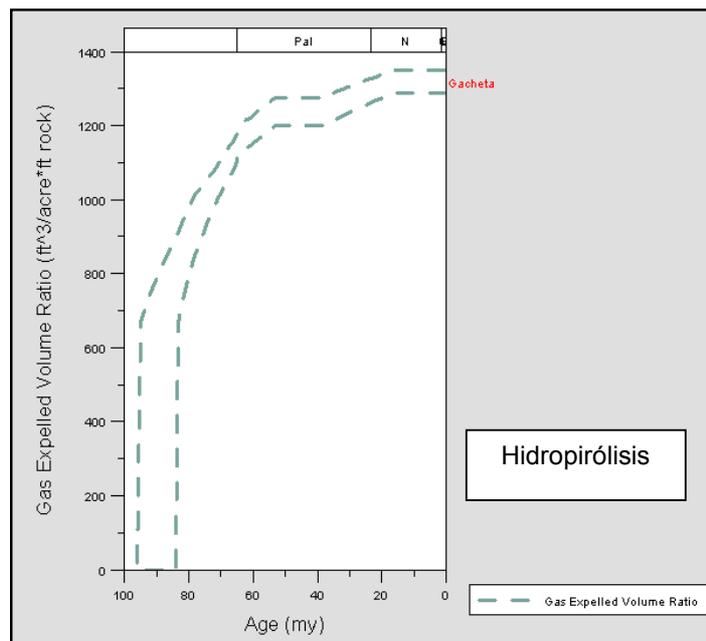




**Figura 50:** Volumen de aceite expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).

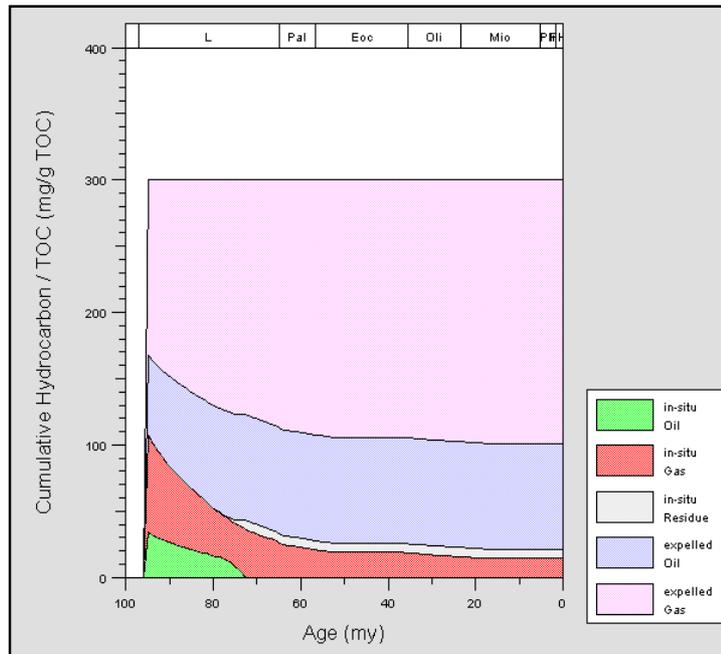


**Figura 51:** Volumen de gas expulsado de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).





**Figura 52:** Hidrocarburos in – situ y expulsados de la Formación Chipaque como una función del tiempo en el pozo Tamauka – 1 (Cuenca Cordillera Oriental).



La significativa diferencia entre los dos ejercicios de simulación recae directamente, sobre los procedimientos y mecanismos experimentales adoptados para obtener los parámetros cinéticos, ya que con la pirólisis Rock Eval se obtiene una medida a partir de la generación total de hidrocarburos (Bitumen + aceite + gas), mientras que empleando la hidropirólisis, se discrimina cada fase orgánica generada para medir únicamente la cinética de generación de aceite. Considerando estas substanciales diferencias, las energías de activación obtenidas empleando estas técnicas de pirólisis no son necesariamente comparables ( Lewan, 2001).

Los resultados del modelamiento indican que los parámetros cinéticos derivados de la Pirólisis Rock Eval son mas consistentes con los datos observados en el sistema natural y representan una estimación mas realista acerca del tiempo y



volumen de aceite generado en el Piedemonte Llanero y la Cuenca Llanos Orientales.

Los parámetros cinéticos derivados de estos dos métodos de pirólisis no solo difieren en las condiciones empleadas y los productos generados, si no también en el procedimiento seguido para derivarlos (regresión lineal de datos adquiridos bajo condiciones isotermales y regresión no lineal de datos adquiridos bajo condiciones variables de temperatura). La comparación de los resultados obtenidos muestra que no existe correlación entre los parámetros cinéticos derivados de la hidropirólisis y la pirólisis anhidra.

Las diferencias en cantidad y tiempo de generación de hidrocarburos determinados mediante hidropirólisis y pirólisis Rock Eval y cuyo efecto es crítico en la exploración, pueden ser atribuidas a que esta última no simula adecuadamente (como la hidropirólisis) las condiciones, mecanismos y productos generados en el sistema natural.

- **Condiciones de pirólisis.** Las condiciones de pirólisis empleadas en la hidropirólisis y en la pirólisis Rock Eval, son significativamente diferentes con respecto a su temperatura, presión y tiempo, en comparación a las condiciones bajo las cuales ocurre la generación natural de aceite. Las condiciones de la pirólisis Rock Eval son las más “anómalas” y consisten fundamentalmente en bajas presiones (cerca de la atmosférica) y altas temperaturas. El aceite crudo y el agua ocurren como vapor bajo estas condiciones, lo cual podría existir únicamente en el subsuelo donde la roca generadora esté en contacto con intrusiones ígneas a bajas profundidades. Considerando que el agua líquida es omnipresente en el subsuelo (en intersticios, poros, inclusiones fracturas, etc) con la excepción de ocurrencias locales de aceite crudo o gas natural. La hidropirólisis simula en gran parte, esta condición natural con la presencia de suficiente agua dentro del reactor, garantizando que la muestra de roca generadora esté sumergida en agua



liquida a lo largo de cada experimento (Lewan, 1993). El agua líquida que está rodeando los trozos de roca dentro del reactor, actúa ocupando el espacio poroso de la misma y como agua disuelta en la fase bitumen que se encuentra impregnándola (Lewan, 1985, 1997). El agua disuelta en el bitumen es crítica en la generación de aceite, natural y experimentalmente, como una fuente de hidrógeno y en la generación del aceite (inmiscible) expulsado (Lewan et al., 2002).

- **Productos generados.** Las diferencias en las condiciones de pirólisis entre los dos métodos también afecta directamente los productos generados. Los aceites expulsados generados en la hidropirólisis son el resultado de la descomposición termal del bitumen, el cual es un producto intermedio derivado del rompimiento de enlaces débiles no covalentes en el kerógeno (Lewan, 1997). El incremento de volumen que acompaña la generación de esta fase intermedia enriquecida en componentes polares (resinas + asfaltenos) causa que el bitumen ocupe el espacio poroso de la roca generadora (Lewan, 1987). Esta “red” continua de bitumen se satura con agua disuelta, la cual en el sistema de hidropirólisis es substituida por el agua en la que está sumergida la roca. Con el incremento del esfuerzo termal, se rompen los enlaces covalentes dentro del bitumen y se genera un aceite enriquecido en hidrocarburos. La invisibilidad de este aceite generado en el bitumen saturado con agua y el consecuente incremento de volumen resulta en la expulsión del aceite generado desde la roca. Este mecanismo de expulsión concuerda con el concepto de que la expulsión de aceite es una consecuencia de su generación, como fue inicialmente propuesto por Momper (1978).

Por consiguiente, los parámetros cinéticos derivados de la hidropirólisis son determinados sobre una fase “aceite expulsado” diferente, generada a partir de la descomposición termal del bitumen. A pesar de que algunas transformaciones moleculares tienen lugar en el aceite expulsado con el aumento del grado de reacción, su composición general con respecto a la proporcionalidad de saturados,



aromáticos y resinas + asfaltenos, se mantiene constante (Lewan, 1998; Ruble, 1996).

La pirólisis Rock Eval en cambio, no hace distinción alguna entre la generación de bitumen y la generación de aceite inmiscible. Como un resultado, el producto S2, es una combinación de bitumen enriquecido en fracción polar, aceite enriquecido en hidrocarburos y algunas cantidades de gas generado (Behar et al., 1997).

- **Mecanismos de reacción.** Como fue propuesto inicialmente por Arrhenius (1889), los parámetros cinéticos determinados a partir de datos isotermiales pueden ser empleados para interpretar mecanismos de reacción; la energía de activación para la generación de aceite derivada de los experimentos de hidropirólisis “isotermal”, es un indicador del rompimiento de enlaces covalentes en moléculas orgánicas. Su correlación con el contenido de azufre orgánico en el kerógeno inmaduro se explica por la formación temprana de radicales sulfurados precursores (Lewan et al., 2002; Lewan, 1998) y como lo muestran algunos autores (Lewan et al., 2002; Reynolds et al., 1995), los parámetros cinéticos derivados de la pirólisis Rock Eval (sistema abierto) no evidencian la generación temprana de aceite o correlación alguna con el contenido de azufre orgánico del kerógeno inmaduro.



## CONCLUSIONES

- La caracterización geoquímica regional de la Formación Chipaque en la zona axial y flanco Oriental de la Cordillera Oriental permitió ubicar una sección estratigráfica de esta unidad cuyas muestras son representativas de rocas generadoras de hidrocarburos termalmente inmaduras y con un potencial generador bueno a excelente; cumpliendo así con las características de roca madre requeridas para el desarrollo del presente trabajo.
- La hidropirólisis fue empleada como mecanismo para simular los procesos de generación y expulsión de hidrocarburos a partir de una muestra de roca fuente termalmente inmadura de la Formación Chipaque; permitiendo así recuperar y analizar las fases orgánicas generadas (bitumen, aceite y gas) en función de la temperatura de reacción.
- La pirólisis Rock Eval fue empleada en la evaluación de cada uno de los residuos sólidos (roca pirolizada) al término de cada experiencia de hidropirólisis, permitiendo monitorear la degradación térmica del kerógeno con el incremento del grado de madurez; proceso que tiene lugar en sistemas naturales a través de procesos catagenéticos.
- La fase orgánica gaseosa recuperada a través del proceso de maduración muestra una distribución composicional en la cual, el metano y el dióxido de carbono son los productos gaseosos mayoritarios y los hidrocarburos lineales C2 hasta C5 aumentan progresivamente con el grado de madurez.



- Las curvas cuantitativas de generación permitieron interpretar la ocurrencia de tres etapas de generación de hidrocarburos propuestas por Lewan (1997) en el sistema de hidropirólisis (generación de bitumen, generación de aceite, generación de gas).
- La composición fraccional del aceite expulsado y bitumen retenido en el rango de madurez investigado empleando hidropirólisis, permite establecer claras diferencias entre estas dos fases orgánicas generadas: Los bitúmenes retenidos presentan un contenido relativamente alto de compuestos NSO, superiores al 57% y concentraciones de hidrocarburos saturados menores que 15% mientras que los aceites expulsados son enriquecidos progresivamente en saturados y aromáticos con el incremento de la madurez termal.
- Los aceites expulsados en el rango de madurez 430-439°C T<sub>max</sub> presentan un aumento notable en los n-alcanos mayores que n-C<sub>20</sub>, posiblemente debido al craqueo del bitumen en el cual, se liberan hidrocarburos enriquecidos con estos compuestos; esto se ve reflejado en el desplazamiento del máximo en el bitumen hasta n-C<sub>19</sub>. En el máximo grado de madurez obtenido (456°C T<sub>max</sub>), la distribución de los compuestos en el cromatograma se desplaza hacia la generación de alcanos menores de n-C<sub>20</sub> en aceite y el bitumen, se enriquece nuevamente en compuestos mayores que n-C<sub>20</sub>.
- Analizando los aceites y bitúmenes independientemente, se observó que la relación Pr/Ph no presenta significativos cambios atribuidos a la madurez en el intervalo estudiado, no obstante, existe una correlación negativa aceite-roca generadora, en la que se observa la inversión de este parámetro en las dos fases generadas.



- Con base en las herramientas empleadas (análisis de isoprenoides), los aceites de los pozos Caño limón, La yuca, Barquereña, Trinidad y La gloria no presentaron correlación genética con los aceites obtenidos mediante hidropirólisis de la muestra G3M8 de la Formación Chipaque.
- La energía de activación obtenida a partir de la hidropirólisis es anómalamente baja, lo cual es probablemente debido al tratamiento de un sistema complejo de reacción como un solo proceso. Por este motivo, se recomienda realizar adicionales cálculos de la cinética de generación de aceite para la Formación Chipaque, modificando la metodología empleada en el presente estudio para tal fin.



## RECOMENDACIONES

- Evaluar las alícuotas de muestra homogenizada, previo a cada experimento de hidropirólisis, permitiendo garantizar así las mismas condiciones iniciales a través de la marcha analítica.
- La obtención de los parámetros cinéticos a partir de los productos de la hidropirólisis pueden hallarse modificando la metodología empleada en este trabajo, monitoreando los productos obtenidos en el tiempo, para esto son necesarias varias corridas a temperatura constante y tiempos variables, con el fin de obtener los parámetros cinéticos directamente de la ecuación de Arrhenius.
- Desarrollar una metodología analítica en la cual se estudie la composición elemental de aceites empleando cantidades pequeñas de muestra (< 1mg), con el propósito de precisar las características químicas de los crudos obtenidos por hidropirólisis y aplicar estos resultados en la correlación con otros aceites y extractos.
- Realizar trabajos similares en otras posibles facies generadoras de las cuencas Piedemonte y Llanos Orientales para lograr entender aun más el sistema petrolífero y generar nuevas hipótesis acerca de la acumulación de hidrocarburos en estas áreas.
- Emplear a demás de los isoprenoides, biomarcadores pertenecientes a las familias de los triterpanos y esteranos; con el fin de lograr mayor confiabilidad en los resultados de correlación.



## BIBLIOGRAFÍA

ALTGEL, K. H. y GOUW, T. H. Chromatography in petroleum analysis: Chromatography science series, Vol 11. New York, Estados Unidos, Marcel Dekker, 1979. p. 1-8, 91-102, 186-212.

AQUINO NETO, F. R. et., al. Ocurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. En: Advances in organic geochemistry. (1981); p. 659 – 667. Citado por: PHILIP R. B. Fossil fuel Biomarkers: Applications and spectra. methods in geochemistry and geophysics. Elsevier science publishers B.V, 1985

BARTH, T., BORGUND, E. y HOPLAND, A. L. Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of kimmeridge oil shale – bulk result and activation energy calculations. En: Org. Geochem. Vol 14, No1 (Oct. 12 1987 – Sep. 30 1988); p. 69 – 76.

BAUCH, P. J. Gas Chromatography: A practical Approach. Series Editors D. Rickwood y B.P Hames. Editorial Oirl Press at Oxford University Press New York, 1993

BEICIP FRANLAB. A geochemical model for optimizing the kinetic parameters or organic matter. (1997). Versión 3.

BEICIP FRANLAB, Cuenca de los Llanos Orientales Estudio Geológico Regional, Vols: 1,2 y 3, (1995).



BETTS S., LIVSEY A. Y DARLINGTON C. A petroleum geochemical evaluation of field samples and bitumens from the Tunja and Paz de Rio Blocks, Boyaca area. Robertson research International Limited, 1987.

BURNHAM, A. K., BRAUN, R. L y GREGG, H. R. Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. En: Energy and Fuels. Vol.1, (1987); p. 452 – 458. Citado en: GONCALVES, F.T. Cinética de la generación del petróleo: Principios y aplicación en las cuencas colombianas. En: Ciencia y tecnología. Vol 2, No. 2 (2001); p27 –39

BURNHAM, A. K., BRAUN, R. L y SAMOUN, A. M. Further comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. En: Org. Geochem., Vol 13, (1988); p. 839 – 845. Citado por: GONCALVES F. et., al. Cinética de la generación de petróleo: Principios y aplicación en las cuencas Colombianas. En: Ciencia tecnología y futuro, ICP. Vol.2, (2001);,p. 27 - 41

BURNHAM, A. K. et., al. Kinetic modeling of petroleum formation in the Maracaibo basin. En: Final report.: U.S. Department of energy report DOE/BC/92001051, Bartlesville, Oklahoma (1992); p. 132. Citado por: SWEENEY, J. J. Et., al. Chemical kinetic model of hydrocarbon generation, expulsion, and destruction applied to the Maracaibo basin, Venezuela. En: AAPG bulletin. Vol. 79, No. 10 (Oct. 1995); p. 1515 – 1532.

BURNHAM, A. K., SCHMIDT, B. J. y BRAUN, R. L. A test of parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues. En: Org. Geochem. Vol 23. (1995); p. 931 – 939. Citado por: Citado por: SWEENEY, J. J. Et., al. Chemical kinetic model of hydrocarbon generation, expulsion, and destruction applied to the Maracaibo basin, Venezuela. En: AAPG bulletin. Vol. 79, No. 10 (Oct. 1995); p. 1515 – 1532.



CARO, M., MESA, A., GARCÍA D. Y RUBIANO, G. Flujo regional de fluidos y migración del petróleo, ECOPETROL – ICP, 2004.

CASTELLI, A. et., al. Thermal degradation of the kerogen by hydrous pyrolysis: A kinetic study. En: Advances in organic geochemistry. Vol 16, No. 1-3 (Sep. 19 1989, Feb. 15 1990); p. 75 – 82.

COMET, P. A., et., al. Hydrous and anhydrous pyrolysis of DSDP leg 75 kerogens: A comparative study using a biological marker approach. En: Organic geochemistry. Vol 9. (1986); p. 171 – 182. Citado por: YIN, P., et., al. Simulation of hydrocarbon source rock maturation for hydrous pyrolysis. En: Wyoming geological association guidebook.

CURRY D. J. New insights on the green river petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments: Discussion. En: AAPG Bulletin. Vol. 87, No 92002, (2002); p. 1531 – 1531.

ECOPETROL - ICP, Evaluación geoquímica de manifestaciones de crudos y rocas en el altiplano cundiboyacense y Piedemonte Llanero. Grupo NELL - ICP Febrero de 1993.

ECOPETROL –ICP. Distribución de las facies orgánicas generadoras de la Cuenca Llanos orientales sector central. Proyecto NELL – ICP , 1993.

ECOPETROL –ICP. Evaluación geoquímica cuenca Llanos Orientales sector Central. Proyecto NELL – ICP. 001-93 ,1993.

ECOPETROL ICP. Evaluación geoquímica muestras de afloramiento Bloque lanceros Cordillera Oriental Colombiana Braspetro. Noviembre de 1995.



ECOPETROL – TOTAL. Contrato de evaluación técnica Piedemonte Sur, Cordillera Oriental, Colombia, 1995.

ECOPETROL ICP-BRASPETRO. Evaluación geoquímica pozo El Manzano – 1, cuenca Cordillera Oriental, Colombia, enero de 1999.

ECOPETROL ICP - GEMS. Muestreo y estudio geoquímico de pozos y columnas para caracterización geoquímica de unidades del terciario y el cretáceo, 2002.

ESPITALIÉ, J., UNGERER, O., IRWIN, I. Y MARQUIS, F. Primary cracking of kerogens: experimenting and modeling C1, C2 – C5, C6 – C15 and C15+ clases of hydrocarbons formed. En: Org. Geochem. Vol 13, (1988); p. 893 – 899. Citado por: RUBLE T., LEWAN, M. D. y PHILP, R. P. New insights on the green river petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments. En:. AAPG Bulletin. Vol. 85, No. 8, (2001); p. 1333 – 1371

ESPITALIÉ, J., MARQUIS F. y DROUET, S. Critical study of kinetic modelling parameters. En: Basin modeling: Advances and Applications, editado por A. G. DORÉ et., al. Norwegian petroleum Society (NPF). Vol 3, (1993); p. 233 – 242.

EUROCAN VENTURES. Informe Operacional y Técnico, Contrato de Asociación Paz de Río (1987),

Fabré A., La Subsistencia de la Cuenca del Cocuy (Cordillera Oriental de Colombia) Durante el Cretaceo y el Terciario. Primera Parte: Estudio Cuantitativo de la Subsistencia. Geología Norandina, No 8, (1983); p. 49-61

Fabré A., La Subsistencia de la Cuenca del Cocuy (Cordillera Oriental de Colombia) Durante el Cretaceo y el Terciario. Segunda Parte: Esquema de Evolución Tectónica . Geología Norandina, No 8, (1983); p. 21-27



FRANCO, N. et., al. Organic geochemistry of retained and expelled oil based on hydrous pyrolysis experiments: An example from the irati oil shale, Brazil. Porto Alegre, Brasil. Departamento de Geología y Química, UFRGS. Cempes, PETROBAS. Original no consultado. Resumen en: 8<sup>th</sup> Latin American Congress on Organic Geochemistry, (Oct. 20 – 24, 2002); p. 59 – 62.

GARCÍA G. M., SURDAM, R. C. y LEE, M. L. Generation and expulsión of petroleum and gas from Almond Formation coal, greater Green River basin, Wyoming. En: AAPG bulletin. Vol. 81, (1997); p. 62-81.

GARCÍA G. M., SURDAM, R. C., y LEE, M. L., Generation and expulsión of petroleum and gas from Almond Formation coal, greater Green River basin, Wyoming: Discussions and reply. En:. AAPG Bulletin. Vol. 82, (1998); p. 2135-2147.

RANGEL, A., GIRALDO, B. M., MUNAR, F., OLAYA I., GARCIA M., GUTIERREZ J., PARRA P., NIÑO C. Estratigrafía química y facies orgánicas del terciario inferior y cretácico superior del Piedemonte Llanero Valle medio oriental del Magdalena. ECOPETROL, UIS, Gems limitada, 2000.

GIRALDO B. N., RANGEL A. Reporte analítico provincia Cordillera Oriental y valle medio del Magdalena. ECOPETROL ICP, KEX, 2000

GONCALVES F., T., T. Cinética de la generación de petróleo: Principios y aplicación en las cuencas Colombianas. En: Ciencia tecnología y futuro, ICP. Vol.2, (2001);p. 27 - 41

GONZÁLEZ, A. y SÁNCHEZ C, A. Potencial de Generación de Hidrocarburos de las Formaciones La Luna y Umir en el Flanco Oriental del Valle Medio del Magdalena. Bucaramanga, 1999, 1. Trabajo de grado (Geólogo). Universidad



Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Área de geoquímica.

GROB, R. Modern practice of gas chromatography. 2 ed. New York, Estados Unidos, Jhon Wiley and Sons, 1985. p. 361 – 364, 631 – 657, 707-716.

HOERING, Y. C. Org. Geochem. p. 267-278. 1984. Citado por: LEWAN M., D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. En: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A1985. p.p.123-134.

HUNT, J.M., LEWAN, M. D. y HENNET, J. C. Modeling oil generation with time-temperature index graphs based on the Arrhenius equation. En: AAPG Bulletin. Vol 75, (1991); p. 795-807. Citado en: RUBLE, T. M., LEWAN, M. D. y PHILP, R. P. New insights on the Green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments. En: AAPG Bulletin. Vol 85, No 8. (Agos., 2001); p. 1333 – 1371

JOHNS R.B. Biological Markers in the sedimentary record: Methodos in geochemistry and geophisics, Vol 24. New York, Estados Unidos, Elsevier Science Publishers, 1986. p.11 – 42.

LANDAIS, P., MICHELS R. Y POTY, B. Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. En: Experimental Approach and Aplications. Journal of analytical and applied pyrolysis. Vol 16 (1989). Elsevier science publishers b.v., amsterdam.

LEWAN, M. D. Primary Oil Migration and Expulsion as Determined by Hydrous Pyrolysis. En: Geological Survey: Branch of Petroleum Geology. (1979); p. 1-9



\_\_\_\_\_ Am. Chem. Soc. 197<sup>th</sup> Program and Abstracts of Geochemistry Division. Abstract No 46 (1989). Citado por: LEWAN M. D. Primary oil migration and expulsion as determined by hydrous pyrolysis. En: Geological survey, branch of petroleum geology. (1989); p 1 - 9.

\_\_\_\_\_ Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. En: Philos. Trans. R. Soc. London A315, (1985); p. 123 – 134. Citado por: KLOMP, U. C. y WRIGHT, P. A. A new method for the measurement of kinetic parameters of hydrocarbon generation from source rocks. En: Advances in organic geochemistry. Vol 16, (1990); p. 49 – 60.

\_\_\_\_\_ A concise historical and current perspective on the kinetics of natural oil generation. En: MAGOON, L. B. et., al. The petroleum system – status of research and métodos. (1992); p. 12 – 15.

\_\_\_\_\_ Laboratory simulation of petroleum formation – hydrous pyrolysis. (1993), Citado por: ENGEL, M. H. y MACKO, S. A. En: Organic geochemistry: Principles and Applications. p. 419 - 444. Citado por: RUBLE E., LEWAN M. D. Y PHILP R.P. New insights on the Green River Petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments. En. AAPG Bulletin. Vol. 85, (2001); p. 1333 - 1371.

\_\_\_\_\_ Assessing Natural Oil Expulsion from Source Rocks by Laboratory Pyrolysis. (1994); p. 201 - 210. En: MAGOON B. L. DOW G. W. The Petroleum System-From Source to Trap. Tulsa – Oklahoma. 1994.

\_\_\_\_\_ Experiments on the Role of water in Petroleum Formation: Geochemical. (1997); p. 3691-3723. Citado por: RUBLE E., LEWAN M. D. Y PHILP R.P. New Insights on the Green River Petroleum System in the Uinta Basin From Hydrous Pyrolysis Experiments. En: AAPG Bulletin Vol. 85, (2001); p. 1333-1371.



LEWAN, M. D. y RUBLE, T. E. Comparison of petroleum kinetics by isothermal hydrous and non isothermal open system pirólisis. En: Organic geochemistry. Vol 33, (2002); p. 1457-1475.

LIJMBACH G. W. H. On the Origin of Petroluem. Proc 9<sup>th</sup> world Pet. Congr., 2, 1975. 357-369. Citado por: JOHNS R.B. Biological Markers in the sedimentary record. Methodos in geochemistry and geophisics. Elsevier Science Publishers B.V. 1986, p.23 - 24.

LU, SHAN – TAN y KAPLAN, I. R. Hydrocarbon generating potential of humic coals from dry pyrolysis. En: American association of petroleum geologist bulletin. Vol 4. (1990); p. 163 – 173. Citado por: YIN, P., et., al. Simulation of hydrocarbon source rock maturation for hydrous pyrolysis. En: Wyoming geological association guidebook.

Manual de operación para pruebas de hidropirólisis con bomba Parr 4842, 2004. Instituto Colombiano del Petróleo ICP-ECOPETROL, 2003

MAGOON, L. B., DOW, W.G., The petroleum system from source to trap: American association of ptroleum geologists memoir 60, 655 P, 1994

MONTHIOUX, M., LANDAIS, P. y MONIN, J. C. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. (1985). En: Org. Geochem. Vol 8, p. 275 – 292. Citado por: CASTELLI, A. et., al. Termal degradation of the kerogen by hydrous pyrolysis: A kinetic study. En: Advances in organic geochemistry. Vol 16, No. 1-3 (Sep. 19 1989, Fen. 15 1990); p. 75 – 82.



MORA H. C. Evaluación del potencial de los sistemas petrolíferos en las cuencas cretácicas con producción comercial en Colombia (Putumayo, Valle superior del Magdalena, Valle medio del Magdalena, catatumbo y Llanos Orientales), 2000.

NORDSTROM, D. K. Y MUÑOZ J. L. Geochemical thermodynamics. (1985); p. 67-68. Citado por: LEWAN M., D.,. Primary oil migration and expulsion as determined by hydrous pyrolysis. En: Geological Survey, branch of petroleum geology. (1979); p 1-9.

PARRA, M. P., RANGEL, A., NIÑO, C., GIRALDO, B. N. Hydrocarbon source potencial of la Luna and Chipaque formations: a comparison between the middle magdalena basin and eastern cordillera foothills. Colombia: ECOPETROL - INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO, Gems Limitada. Original no consultado. Resumen en: 8<sup>th</sup> Latin American Congress on Organic Geochemistry, (Oct. 20 – 24, 2002); p. 97 – 99.

PETERS E. K Y MOLDOWAN M. J. The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, 1993

PETERS, K. E. Y CASSA, M. R. Applied Source Rock Geochemistry. En: MAOON, L.B. Y DOW W. G. The petroleum System-from source to trap (1994) AAPG Memoir 60.

PHILP R. B. Fossil fuel Biomarkers: Applications and spectra. metodos in geochemistry and geophisics. Elsevier science publishers B.V, 1985.

RANGEL, A. y GIRALDO B. N. Oils families and possible migrations paths eastern Llanos Basin, Colombia. (1997). Citado por:. LINARES R., FAJARDO A., ALFONSO C., y SOTELO. Modelamiento estructural de la Cordillera Oriental. ECOPETROL, (1999); p. 94



ROA M. C. y ROJAS A. N. Evaluación de la capacidad generadora de hidrocarburos de las lutitas y calizas cretáceas del flanco oriental de la Cordillera Oriental, 1992.

RUBLE T., LEWAN, M. D. y PHILP, R. P. New insights on the green river petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments. En.: AAPG Bulletin. Vol. 85, No. 8, (2001); p. 1333 – 1371

\_\_\_\_\_ New insights on the green river petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments: Replay. En.: AAPG Bulletin. Vol. 87, No. 9 (2003); p. 1535 – 1541.

SÁNCHEZ C.,A. RAMÍREZ R.,A. ORTEGA C.,A. GONZÁLEZ Z. Descripción de las sedimentitas cretácicas y cenozoicas en algunos sectores de los departamentos de Arauca, Boyaca, Santander, y Norte de Santander. ECOPEIROI-Gems. 2002 pp 340

SANDOVAL, L. y DÍAZ D. Caracterización Geoquímica y Estratigráfica de la Formación Chipaque y el Miembro C-8 de la Formación Carbonera en el área Medina del Piedemonte Llanero. Bucaramanga, 1999, 1. Trabajo de grado (Geólogos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Área de geoquímica.

SANMIGUEL, E. y VILLAREAL, O. Simulación de los procesos de los procesos de enterramiento y de la generación de petróleo en el área central del Piedemonte Llanero. 2004, 1. Trabajo de grado (Geólogos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Área de geoquímica.



SARMIENTO, R. I. Mesozoic rifting and cenozoic basin inversion history of the eastern cordillera, colombian andes: Inferences from tectonic models. EOPETROL, 2001.

SWEENEY, J. J. et., al. Chemical kinetic model of hydrocarbon generation, expulsion, and destruction applied to the Maracaibo basin, Venezuela. En: AAPG bulletin. Vol. 79, No. 10 (Oct. 1995); p. 1515 – 1532.

TEGELAAR, E. W. Y NOBLE, R. A. Kinetics of hydrocarbon generation as a function of molecular structure of kerogen as revealed by pirólisis-gas chromatography. En: Org. Geochem. No 22, (1994); p. 543 – 574. Citado por: GONCALVES F., T., T. Cinética de la generación de petróleo: Principios y aplicación en las cuencas Colombianas. En: Ciencia tecnología y futuro, ICP. Vol.2, (2001);.p. 27 - 41

TERREL J., DAVID. Cultura científica [On line]. Fósiles nucleares y moleculares en la exploración del petróleo. [México]. Instituto Mexicano del petróleo.<http://www.franquiciapemex.com/octanaje/cultcien7.html>

TISSOT, E. P. Y ESPITALIÉ, J. L EVOLUTION THERMIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS: APLICATIONS D' UNE SIMULATION MATHEMATIQUE. En: REVUE DE L' INSTUT FRANCAIS DU PETROLE. NO30, (1975); P. 743 – 777..

TISSOT B. P. Y WELTE D.H. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration: Consejo nacional de ciencia y tecnología. Vol. 2, cap. 2, (1982); p. 699, 530-545.

UNGERER, P. Models of petroleum formation: how to take into account geology and chemical kinetic. En: Thermal phenomena in sedimentary basin. (1984); 235 – 246. Citado por: GONCALVES F., T., et., al. Cinética de la generación de



petróleo: Principios y aplicación en las cuencas Colombianas. En: Ciencia tecnología y futuro, ICP. Vol.2, (2001);.p. 27 – 41.

\_\_\_\_\_ State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion. En: Advances in organic geochemistry. Vol 16, No. 1-3, (Oct.15 1989, Feb. 18 1990); p. 1 – 25.

UNGERER, P. y PELET, R. Extrapolation of the kinetic of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. En: Nature. No. 327, (1987); p. 52 – 54.

\_\_\_\_\_ Extrapolation of the kinetic of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basin. (1987); p 52 – 54. Citado por: KLOMP, U. C. y WRIGHT, P. A. A new method for the measurement of kinetic parameters of hydrocarbon generation from source rocks. En: Advances in organic geochemistry. Vol 16, (1990); p. 49 – 60.

VALENZUELA, A. El potencial de generación de gas de los carbones de la Formación Guaduas. Bucaramanga , 2003, 1. Trabajo de grado (Geóloga). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Área de geoquímica.

YIN, P., et., al. Simulation of hydrocarbon source rock maturation for hydrous pyrolysis. En: Wyoming geological association guidebook.

WALLACE G. D. Geochemical analysis of outcrop samples eastern Cordillera. ECOPETROL, 1996



WAPLES W. D. Y MACHIHARA T. Biomarkers for Geologists-A practical guide to the Application of steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. The American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Oklahoma, U.S.A. No.9, 1991

**ANEXOS**



T(°C)	260°C	270°C	280°C	290°C	300°C	310°C	320°C	330°C	340°C	350°C
<b>Hidropirólisis</b>										
<b>Componentes</b>	(Mol %)									
Nitrógeno	61,467	58,168	63,476	91,207	80,013	53,111	44,716	73,443	30,346	53,134
CO2	37,334	40,082	34,484	7,950	15,888	39,902	46,311	19,727	49,043	25,275
Metano	9,34E-01	1,251	1,275	6,04E-01	2,486	4,541	5,447	4,345	12,327	13,304
Etano	5,50E-02	9,70E-02	1,23E-01	5,20E-02	4,30E-01	6,08E-01	9,65E-01	7,77E-01	2,551	2,749
Propano	5,30E-02	9,40E-02	1,11E-01	4,30E-02	3,24E-01	5,01E-01	7,32E-01	5,66E-01	1,826	1,862
Isobutano	5,00E-03	1,30E-02	9,00E-03	6,00E-02	2,00E-02	8,30E-02	6,20E-02	5,50E-02	2,58E-01	2,94E-01
n- Butano	3,10E-02	5,90E-02	6,30E-02	2,40E-02	1,65E-01	2,83E-02	3,82E-01	2,74E-01	8,74E-01	8,24E-01
Isopentano	2,00E-02	3,30E-02	3,40E-02	1,20E-02	7,90E-02	1,38E-01	1,84E-01	1,33E-01	4,60E-01	4,53E-01
n- Pentano	1,10E-02	2,20E-02	2,60E-02	1,00E-02	7,10E-02	1,15E-01	1,65E-01	1,24E-01	4,12E-01	3,86E-01
Hexanos	3,80E-02	5,40E-02	5,30E-02	2,10E-02	1,56E-01	2,47E-01	3,51E-01	2,40E-01	7,39E-01	7,00E-01
Heptanos	2,70E-02	4,20E-02	3,90E-02	1,60E-02	1,29E-01	1,96E-01	3,08E-02	1,64E-01	5,48E-01	4,99E-01
Octanos	1,40E-02	3,30E-02	2,50E-02	1,10E-02	1,01E-01	9,50E-02	1,53E-01	8,60E-02	2,64E-01	2,74E-01
Nonanos	3,00E-03	2,30E-02	2,20E-02	6,00E-03	6,60E-02	5,70E-02	1,05E-01	1,60E-02	1,44E-01	1,21E-01
Decanos		8,00E-03	4,20E-02	3-E3	7,00E-03	2,30E-02	1,00E-02	0	3,70E-02	9,00E-03
Undecanos		6,00E-03	8,20E-02	2,00E-03	3,00E-03	1,10E-02			6,00E-03	3,00E-03
Dodecanos		3,00E-03	9,40E-02	2,00E-03		8,00E-03			1,00E-03	1,00E-03
Tridecanos		1,00E-03	1,40E-02	3,00E-03		5,00E-03				
Tetradecanos		3,00E-03	8,00E-03	6,00E-03		4,00E-03				
Pentadecanos		3,00E-03		1,50E-03		4,00E-03				
Hexadecanos				1,00E-03		1,00E-01				
Benzeno	3,00E-03	6,00E-03	1,20E-02	5,00E-03	3,60E-02	4,10E-02	6,60E-02	3,6-2	1,04E-01	7,50E-02
Tolueno	3,00E-03	0	5,00E-03	2,00E-03	2,70E-02	2,50E-02	4,20E-02	1,20E-02	6,00E-02	3,60E-02
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

**Anexo 1.** Distribución composicional de las muestras de gas obtenidas de la hidropirólisis, tomadas a 50°C.



**Anexo 2.** Estudio de la reproducibilidad de los tiempos de retención empleando la muestra de bitumen tomada a 340°C.

COMPUESTO	Tiempo de retención	Promedio	$\sigma$	C.V %
n-C14	13,5150	13,515	0,0006	0,0043
	13,5150			
	13,5140			
n-C15	16,1170	16,116	0,0006	0,0036
	16,1160			
	16,1160			
n-C16	18,7420	18,742	0,0006	0,0031
	18,7410			
	18,7420			
n-C17	21,3200	21,319	0,0006	0,0027
	21,3190			
	21,3190			
Pristano	21,5590	21,560	0,0006	0,0027
	21,5600			
	21,5600			
n-C18	23,8230	23,821	0,0015	0,0064
	23,8200			
	23,8210			
Fitano	24,1300	24,129	0,0012	0,0048
	24,1300			
	24,1280			
n-C19	26,2280	26,225	0,0025	0,0096
	26,2230			
	26,2250			
n-C20	28,5440	28,543	0,0006	0,0020
	28,5430			
	28,5430			
n-C21	30,7580	30,759	0,0006	0,0019
	30,7590			
	30,7590			
n-C22	32,9140	32,913	0,0006	0,0018
	32,9130			
	32,9130			



### Continuación...

Estudio de la reproducibilidad de los tiempos de retención empleando la muestra de bitumen tomada a 340°C.

COMPUESTO	Tiempo de retención	Promedio	$\sigma$	C.V %
n-C23	34,9570	34,957	0,0015	0,0044
	34,9550			
	34,9580			
n-C24	36,9390	36,938	0,0010	0,0027
	36,9370			
	36,9380			
n-C25	38,8150	38,814	0,0023	0,0059
	38,8110			
	38,8150			
n-C26	40,6370	40,639	0,0021	0,0051
	40,6380			
	40,6410			
n-C27	42,3820	42,380	0,0015	0,0036
	42,3790			
	42,3800			
n-C28	44,0790	44,080	0,0010	0,0023
	44,0810			
	44,0800			
n-C29	45,7190	45,717	0,0017	0,0038
	45,7160			
	45,7160			
n-C30	47,3100	47,308	0,0020	0,0042
	47,3080			
	47,3060			
n-C31	48,8530	48,852	0,0015	0,0031
	48,8520			
	48,8500			
n-C32	50,3510	50,350	0,0017	0,0034
	50,3480			
	50,3510			



**Anexo 3.** Estudio de la reproducibilidad de las alturas de los picos cromatográficos empleando la muestra de bitumen tomada a 340°C.

COMPUESTO	Altura	Promedio	$\sigma$	C.V %
n-C14	11,4845	11,693	0,2088	1,7854
	11,6929			
	11,9020			
n-C15	34,6662	35,183	0,4552	1,2938
	35,3555			
	35,5259			
n-C16	59,8549	60,655	0,9281	1,5302
	61,6728			
	60,4384			
n-C17	66,4410	67,551	1,7936	2,6551
	66,5914			
	69,6200			
Pristano	11,9622	12,073	0,1045	0,8657
	12,1698			
	12,0875			
n-C18	81,2187	81,026	1,3416	1,6558
	79,5990			
	82,2614			
Fitano	13,1212	13,440	0,2763	2,0558
	13,5882			
	13,6106			
n-C19	60,8527	61,681	1,0492	1,7010
	62,8609			
	61,3300			
n-C20	85,5638	85,892	0,2924	0,3405
	86,1242			
	85,9891			
n-C21	70,0899	69,850	1,0714	1,5339
	68,6783			
	70,7803			
n-C22	149,3000	150,890	1,3850	0,9179
	151,8328			
	151,5379			
n-C23	138,6512	143,453	5,4489	3,7984
	142,3335			
	149,3750			
n-C24	185,9736	188,878	2,5167	1,3325
	190,2527			
	190,4085			



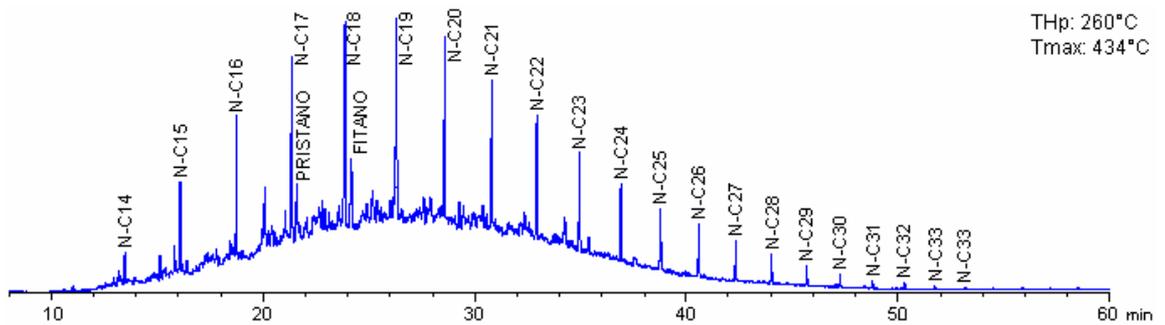
### Continuación...

Estudio de la reproducibilidad de las alturas de los picos cromatográficos empleando la muestra de bitumen tomada a 340°C.

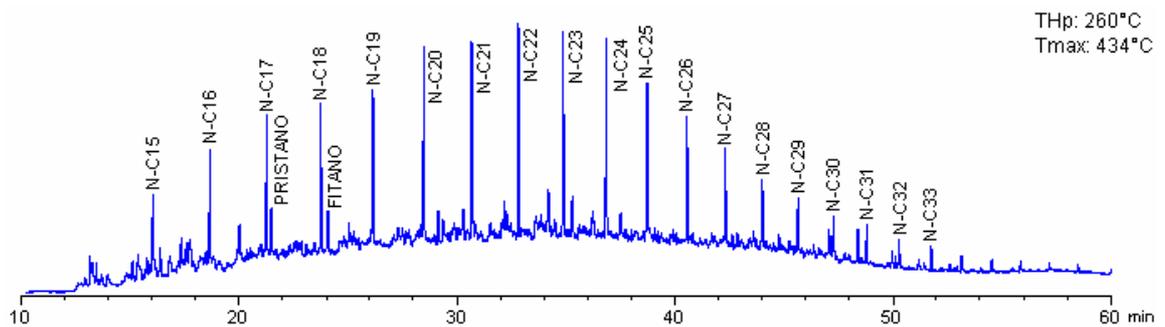
COMPUESTO	Altura	Promedio	$\sigma$	C.V %
n-C25	129,3997	133,349	7,4300	5,5719
	128,7274			
	141,9195			
n-C26	122,7905	127,974	7,1695	5,6023
	124,9762			
	136,1562			
n-C27	65,8433	66,167	3,4126	5,1576
	62,9276			
	69,7297			
n-C28	49,6051	52,416	3,7202	7,0974
	51,0076			
	56,6344			
n-C29	19,9586	21,433	1,7350	8,0948
	20,9962			
	23,3450			
n-C30	16,4721	16,687	0,6847	4,1030
	16,1363			
	17,4539			
n-C31	6,1165	6,273	0,4398	7,0118
	5,9327			
	6,7696			
n-C32	5,2029	5,316	0,3024	5,6893
	5,0857			
	5,6582			



**Anexo 4.** Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 260°C.

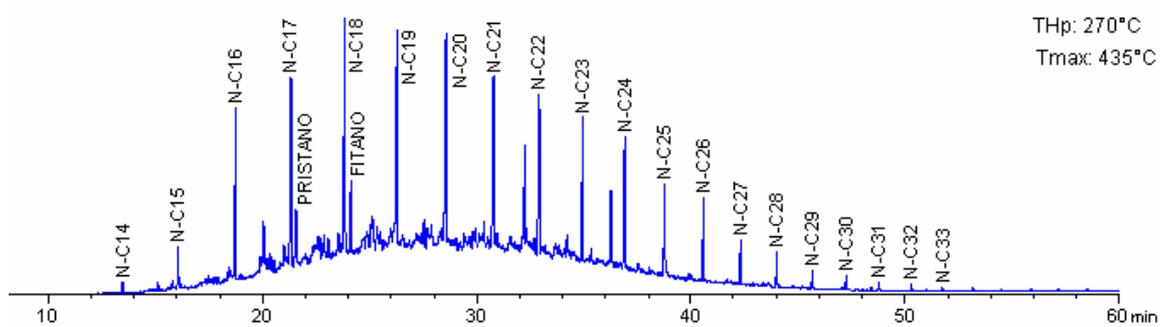


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 260°C

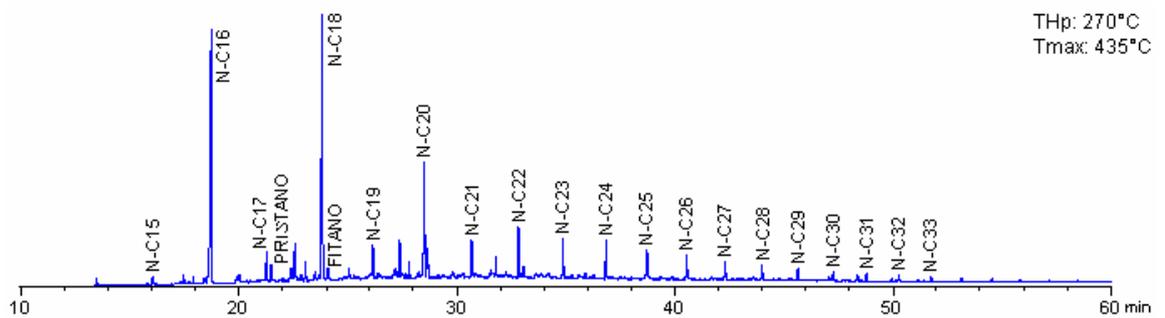


## Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 270°C.

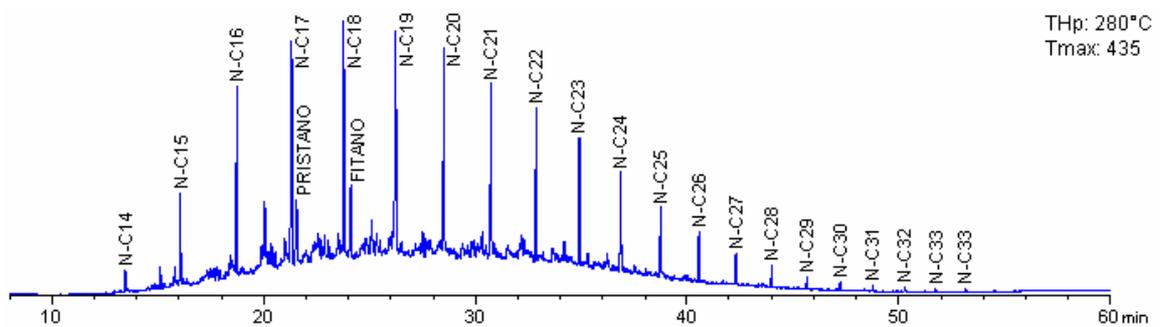


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 270°C

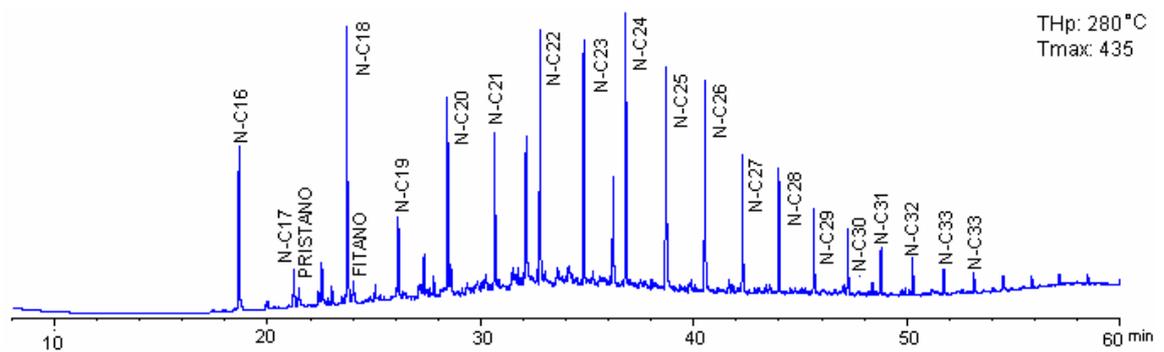


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 280°C.

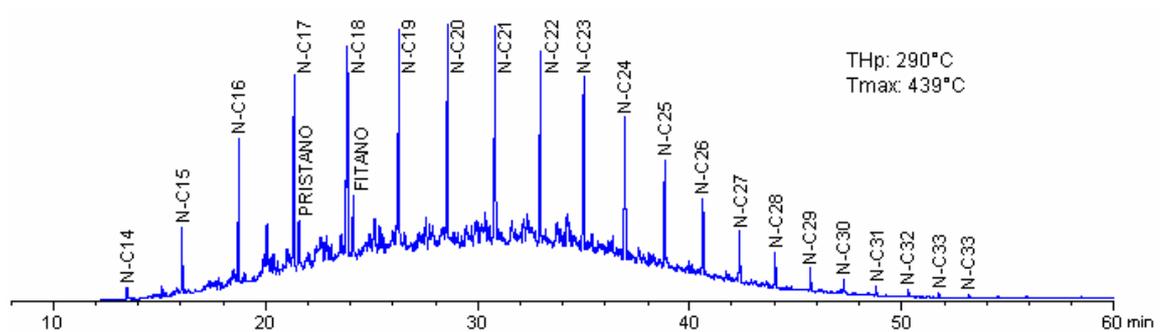


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 280°C.

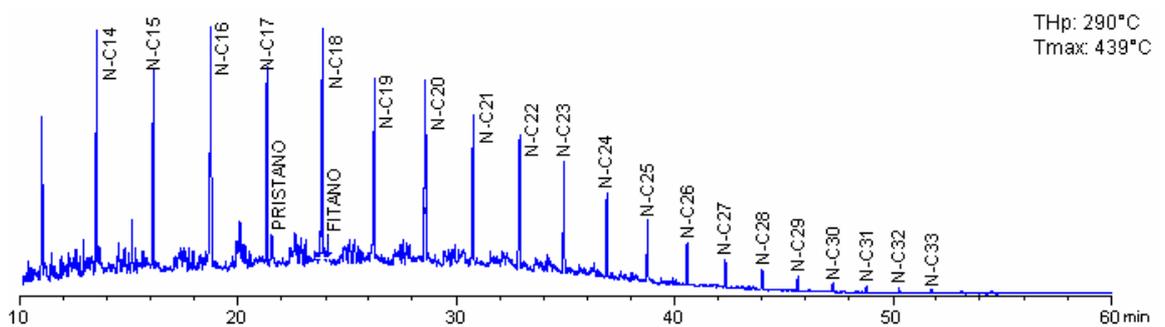


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 290°C.

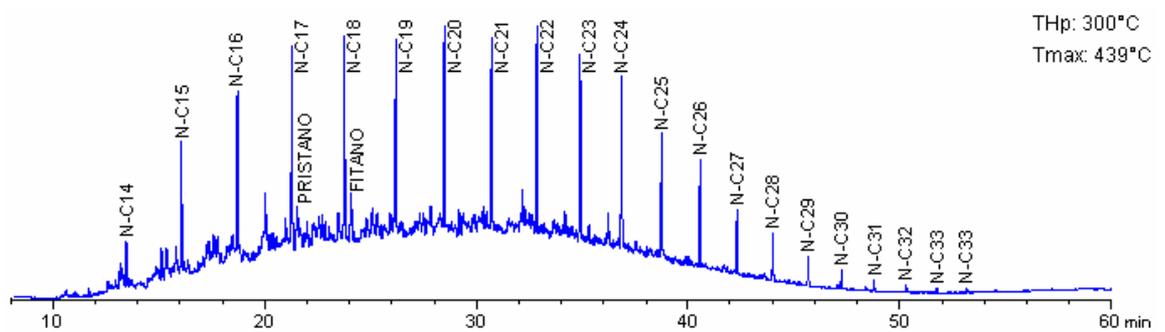


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 290°C.

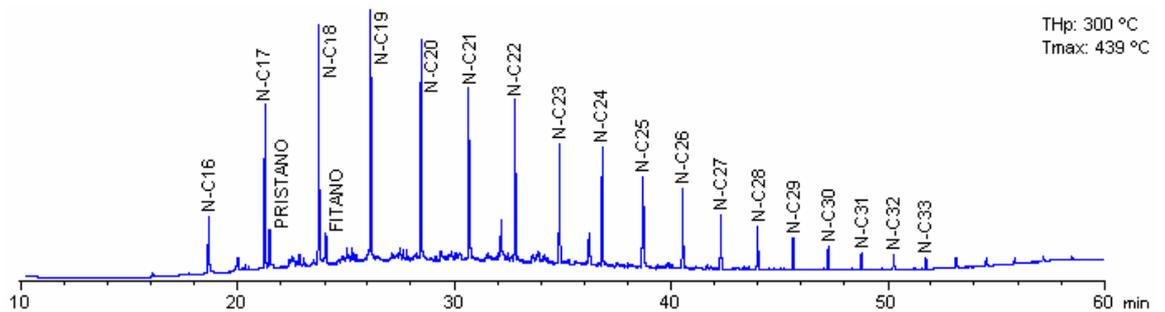


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 300°C.

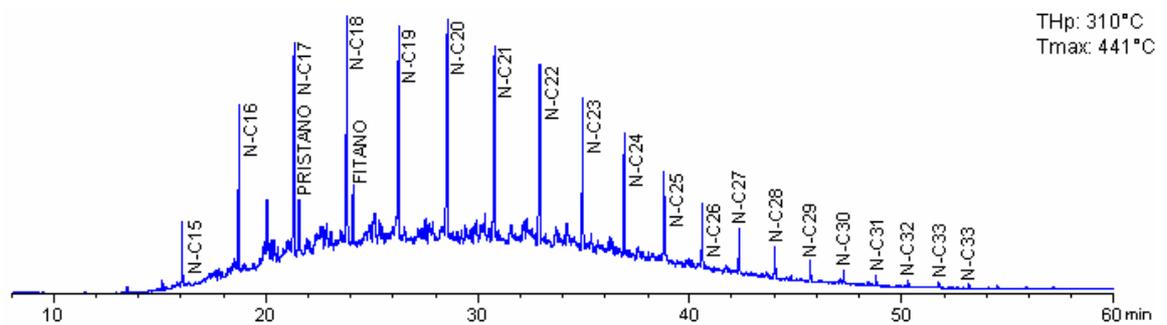


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 300°C.

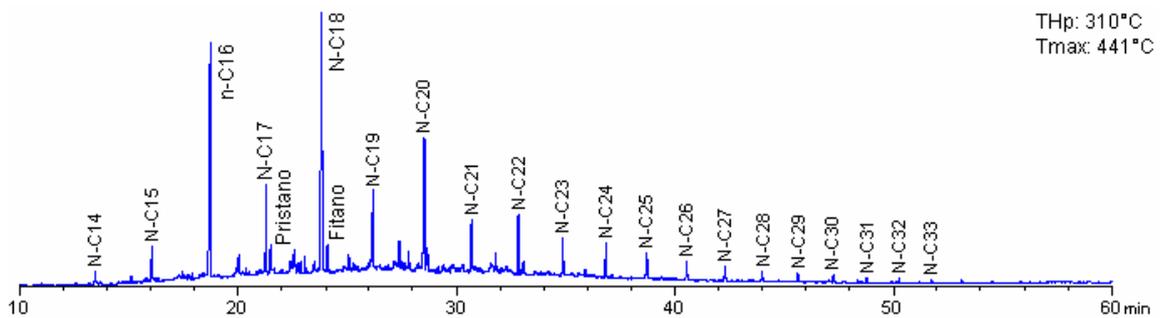


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 310°C.

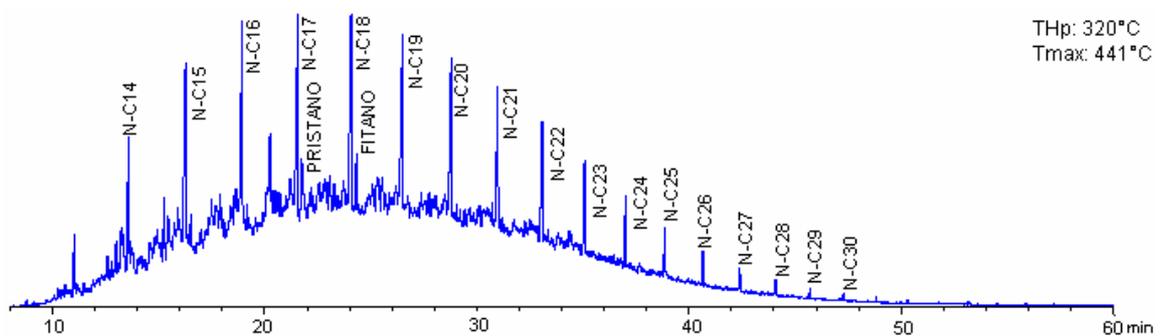


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 310°C.

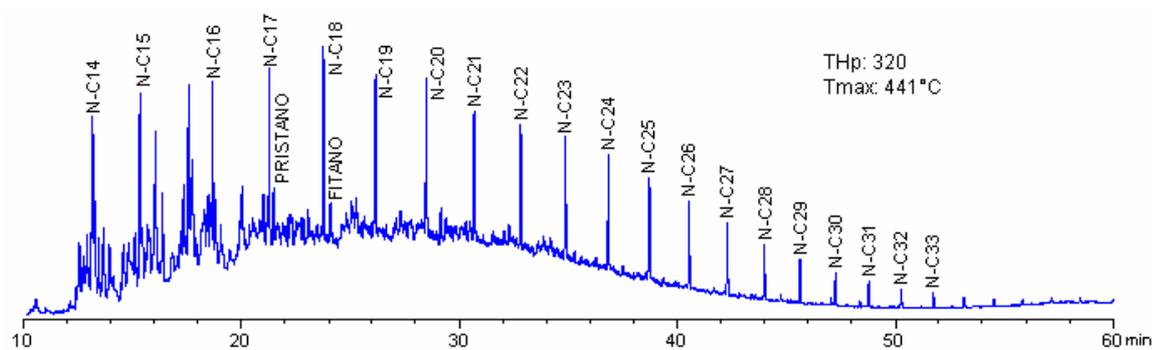


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 320°C.

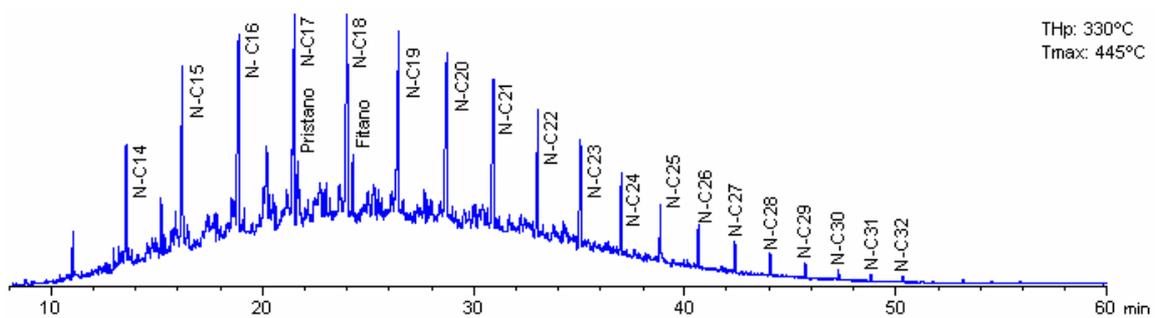


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 320°C.

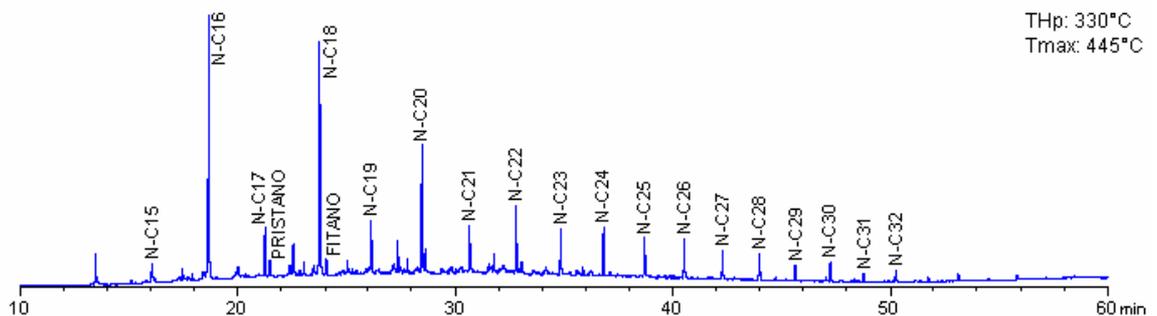


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 330°C.

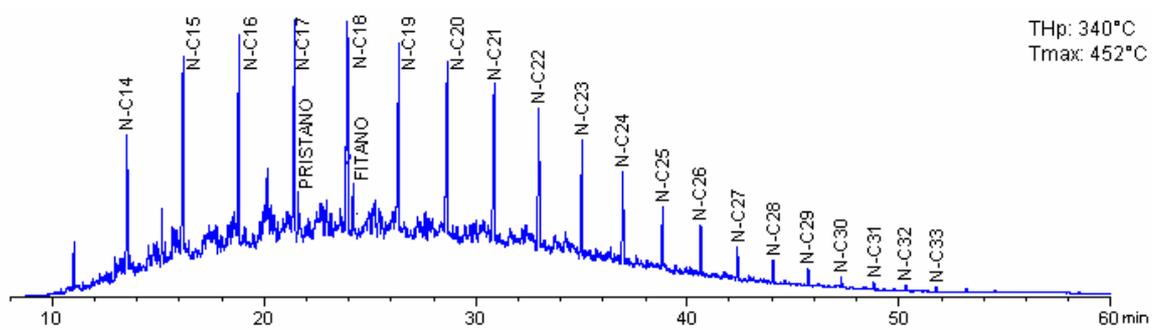


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 330°C.

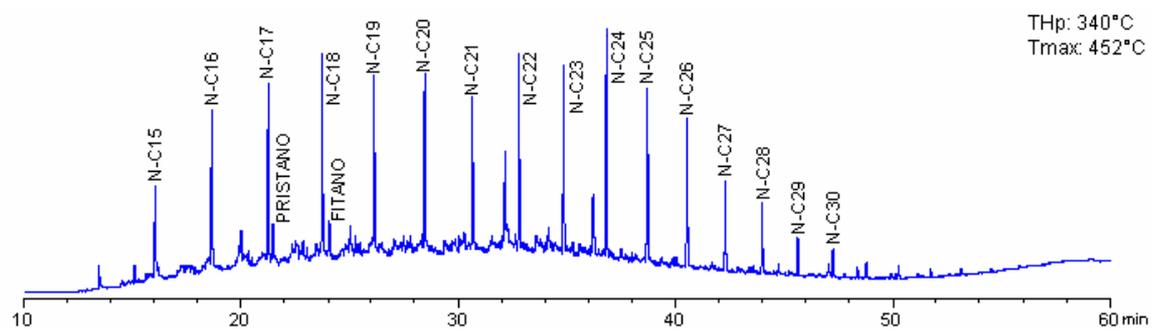


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 340°C.

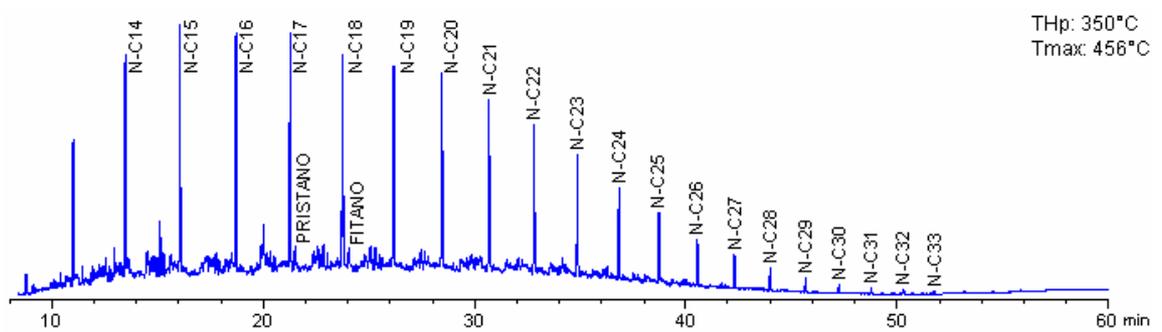


Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 340°C.

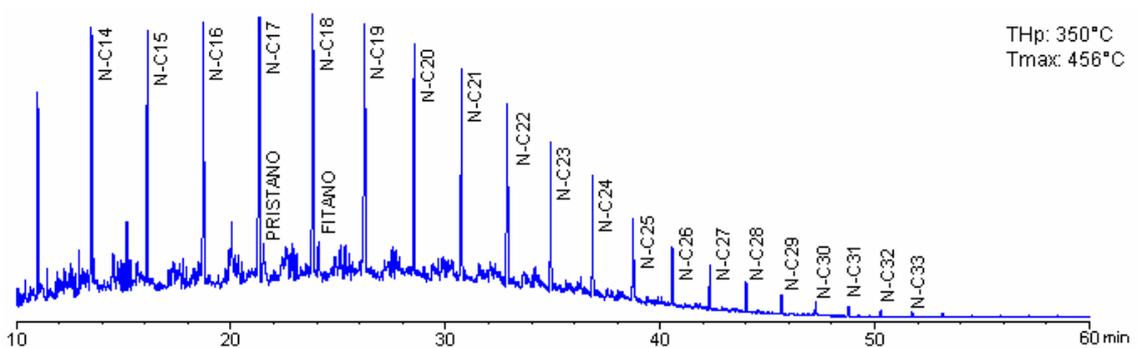


### Continuación...

Cromatogramas de gases de las muestras de aceite y bitumen obtenidas por hidropirólisis en el intervalo de temperaturas de 260 a 350 °C.



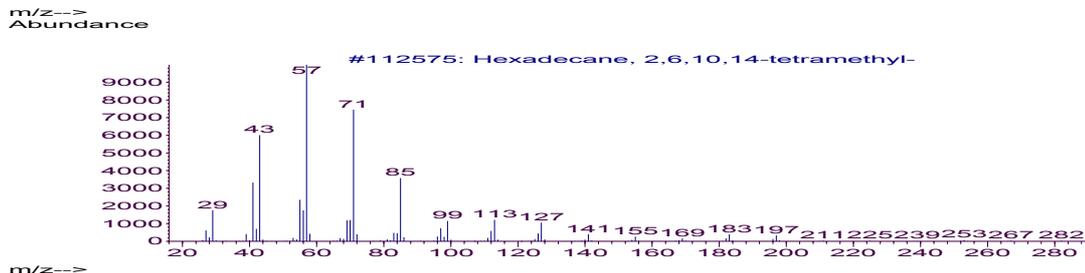
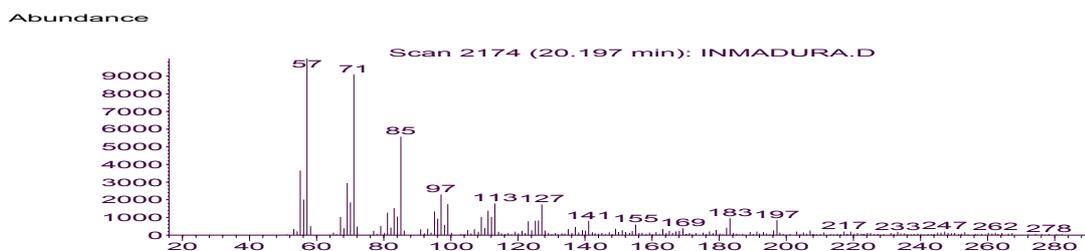
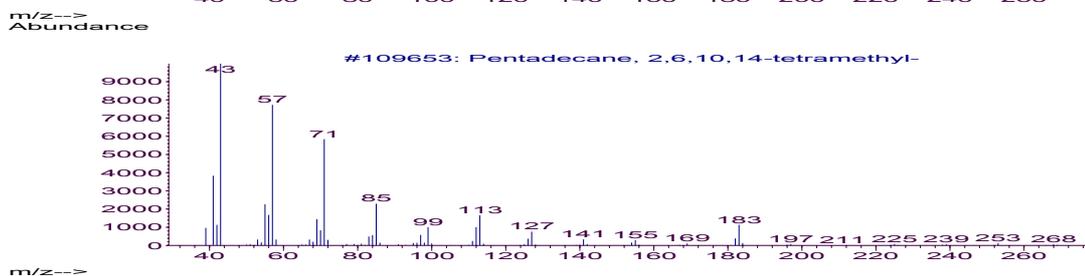
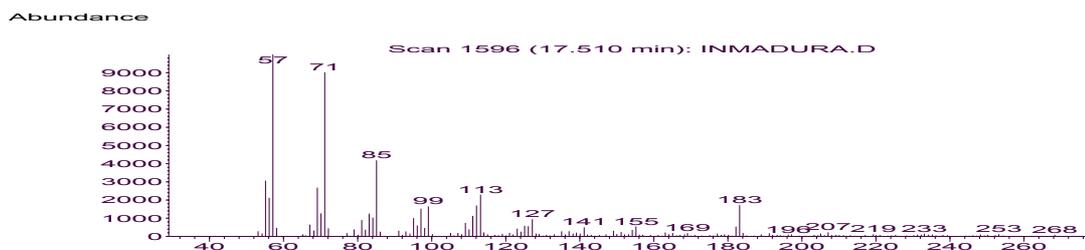
Cromatograma de la muestra de aceite obtenida por hidropirólisis a 350°C.



Cromatograma de la muestra de bitumen obtenida por hidropirólisis a 350°C.



**Anexo 5.** Espectro de masas del pristano y fitano, tomado de la muestra de extracto de roca inmadura. Tomados de la base de datos NIST MS Search 98.





**Anexo 6.** Variación de la relación Ph/n-C<sub>18</sub> en muestras de aceites y extractos recuperados en la hidropirólisis, en el intervalo de madurez termal entre 430 a 456°C Tmax.

