

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ÁCIDO SOBRE LAS MEDIDAS DE LA REFLECTANCIA DE LA VITRINITA Y LA DEFINICIÓN DE LA MADUREZ TERMAL DE LA MATERIA ORGÁNICA DISPERSA

INFLUENCE OF ACID TREATMENT ON MEASURES REFLECTION OF THE VITRINITE AND THE DEFINITION OF THE THERMAL MATURITY OF ORGANIC MATTER SCATTERED

Ricardo Ruiz Monroy¹, Astrid Blandón Montes²

¹Gmas S.A.S; ²Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín.
rruiz@gmaslab.com asblando@unal.edu.co

Ruiz, R.; Blandon, A. (2013). *Influencia del tratamiento ácido sobre las medidas de la reflectancia de la vitrinita y la definición de la madurez termal de la materia orgánica dispersa*. GEOLOGIA COLOMBIANA, Vol. 38. Bogotá, Colombia. pp. 137-147.

Manuscrito recibido: 19 de noviembre de 2012; aceptado: 5 de mayo de 2013

Resumen

Mediante métodos físicos y químicos, se concentró la materia orgánica de algunas muestras con cantidades variables de calcita, silicatos y carbono orgánico total, provenientes de las Formaciones Cretácicas de ambientes marinos del Valle Superior del Magdalena – Colombia.

En cuanto a la fracción orgánica, los análisis comprendieron la identificación de macerales, medidas de la reflectancia de la vitrinita y análisis por pirólisis Rock-Eval.

En las rocas calcáreas de origen marino como las del Cretáceo de Colombia, las posibles vitrinitas que se encuentran en los concentrados de materia orgánica, normalmente son muy ricas en liptinitas y en la mayoría de los casos no es posible medirlas, pues dan valores más bajos de lo que normalmente son, ya que presentan alta fluorescencia. De otro lado son muy comunes los fragmentos de organismos marinos que tienen una apariencia muy similar a las vitrinitas y por lo tanto, se pueden confundir con vitrinitas reales. La diferencia, es que estas tienen unas formas definidas, presentan reflectancias bajas (menores de 0.4%) y no tienen fluorescencia.

Los valores de reflectancia de la vitrinita en concentrados de materia orgánica obtenidos con el uso de ácido clorhídrico son un poco más altos que los medidos sobre concentrados de materia orgánica en los cuales no se usó dicho ácido. El tratamiento con ácido, aún en bajas concentraciones (<10%), tiempos de exposición cortos (<10 minutos) y temperatura (<20°C), altera los componentes, dificulta su identificación y conlleva a incertidumbre acerca de las superficies en las cuales se está midiendo la reflectancia. La fluorescencia de la materia orgánica no se afecta cualitativamente lo que permitió su uso como herramienta complementaria de identificación de los macerales; sin embargo no se llevaron a cabo análisis cuantitativos de esta propiedad.

Palabras claves: Concentración de materia orgánica, rocas de origen marino, reflectancia de la vitrinita

Abstract

The dispersed organic matter was concentrated by physical and chemical methods in some samples with different amounts of calcite, silicates and total organic carbon from marine Cretaceous Formations of the Upper Magdalena Valley of Colombia.

Regarding to the organic fraction, the analysis involved the identification of macerals, reflectance measurements and pyrolysis Rock -Eval.

In calcareous marine Cretaceous rocks as those found in Colombia, possible vitrinites found in organic matter concentrates normally are very liptinites rich, then they are not suitable for vitrinite reflectance measurements or they have lower values than expected and exhibit high fluorescence. On the other hand, marine organism fragments that have a very similar appearance to vitrinites are very common, therefore can be confused with real vitrinites. The difference is that these have defined shapes, have low reflectance (less than 0.4 %) and have not fluorescence.

Values of vitrinite reflectance obtained in concentrate of organic matter, using hydrochloric acid are slightly higher than those measured on organic matter concentrate without using it. Even at low concentrations (<10%), short exposure times (<10 minutes) and at low temperature (<20°C), acid treatment (HCl), alter components, making it difficult to identify them and leads to uncertainty about surfaces in which carry out the measure of reflectance. The fluorescence of the organic matter was not qualitatively affected allowing its use as a complementary tool for identification of macerals; however quantitative analysis of this property was not carried out.

Keywords: Concentration of organic matter, marine rocks, vitrinite reflectance.

INTRODUCCION

Dado que la materia orgánica dispersa en los sedimentos o en mantos de carbón puede generar petróleo y gas (Aboulkas & El Harfi, 2009), se requiere describir las propiedades de esas posibles rocas fuente y definir su madurez termal. La petrografía orgánica es una herramienta valiosa para lograr la identificación precisa de los macerales constituyentes de la materia orgánica sedimentaria (Teerman, 1995), permitiendo seleccionar el maceral denominado vitrinita y medir posteriormente su reflectancia (**Ro**); propiedad que se usa ampliamente para inferir básicamente tres posibles escenarios:

1. Que aún no se haya alcanzado a generar hidrocarburos a escala comercial,
2. Que se esté generando principalmente hidrocarburos líquidos o gaseosos, o
3. Que ya haya generado.

Cualquiera de estos resultados es de gran valor en la definición de un sistema petrolífero y en la consecuente exploración.

Como la materia orgánica que contiene las partículas de vitrinita se encuentra dispersa en cantidades pequeñas en los sedimentos, se han hecho esfuerzos para su aislamiento y caracterización (Bostick and Alpern, 1976; Aboulkas & El Harfi, 2009). En este sentido se han usado dos grandes tipos de metodologías para su estudio petrográfico y medición de su reflectancia. Por un lado se hacen preparaciones de roca completa y por otro se

usan métodos físicos, químicos o una combinación de ambos para lograr concentrarla.

Dentro de los objetivos de estos procedimientos se encuentra afectar lo menos posible a los macerales para lograr su identificación certera y para que propiedades como su reflectancia y fluorescencia corresponda a las de la muestra y estén lo menos influenciadas posible por el tipo de preparación empleado consiguiendo que los resultados sean más confiables y útiles.

Los dos métodos (físicos y químicos) pretenden liberar las partículas orgánicas de los minerales con los cuales se encuentran asociadas, para tal fin los métodos físicos intentan llegar al tamaño de grano óptimo de liberación de la materia orgánica, para lo cual se tritura, pulveriza y tamiza la muestra. A este respecto, no existe un consenso en términos de tiempos de pulverización y granulometría apropiada de la muestra; por lo cual la persona que realiza este procedimiento tiene un gran marco que le orienta pero debe decidir estos parámetros en función de la litología y granulometría inicial de la muestra. Una vez estos granos están libres se procede a concentrarlos usando líquidos de densidad entre la de la materia orgánica y los minerales. Estos líquidos pueden ser orgánicos o inorgánicos ajustados a una densidad cercana a 2 g/ml (entre aproximadamente 1.8 g/ml y 2.1 g/ml) (Bostick & Alpern 1976, Barker & Pawlewicz, 1986); Dentro de los líquidos disponibles para tal fin se encuentra: Politungstato de Sodio; Cloruro de Zinc; Yoduro de Metileno; Tetracloruro de carbono, Tetrabromoetano; Bromoformo y Bromuro de Zinc. La decisión de cual líquido de estos

usar, depende de costos del producto, su recuperación, la facilidad de consecución, el tipo de solvente con el cual se ajusta su densidad, su volatilidad, toxicidad y eficiencia en la separación que está estrechamente relacionada con la viscosidad (con líquidos poco viscosos los tiempos de separación son más cortos; con los más viscosos estos tiempos aumentan o requieren del uso de centrífuga).

Si se usa cloruro o bromuro de Zinc, debe emplearse HCl al 3% para disolver los geles de los hidróxidos que se producen y posteriormente enjuagar en repetidas ocasiones con agua destilada (Taylor *et al.*, 1998). Si por medios físicos no se puede concentrar la materia orgánica o si se requiere aumentar el recobro de materia orgánica, se usan los métodos químicos que disuelven la matriz de la roca calcárea o silisiclástica; para lo cual se emplean ácido clorhídrico para la primera etapa y ácido fluorhídrico para la segunda (Bostick & Alpern, 1976, Guedesa *et al.*, 2006) o una mezcla de ambos (Bostick & Alpern, 1976, Bostick & Pawlewicz 1984). Posteriormente se llevan a cabo procedimientos de separación por densidad con alguna de las sustancias mencionadas antes. Estas metodologías se pueden encontrar en (Bostick & Alpern, 1976, Bostick & Pawlewicz 1984; Taylor *et al.*, 1998; Seftle & Landis, 1993; Borrego *et al.*, 2006).

La digestión con ácidos Clorhídrico/Fluorhídrico, es efectiva para remover la mayoría de los carbonatos, silicatos, óxidos y minerales sulfurosos y aunque con su uso se obtiene mayores recobros de materia orgánica, suscita controversias pues ha dejado cuestiones acerca de posibles alteraciones del kerógeno (Siskin, 1987). Otros autores sin embargo, afirman que estos métodos no afectan significativamente a la pirita y al kerógeno (Archola, 1993; Chen & Zhang, 1999, Barker, 1996) o la composición de sus hidrocarburos volátiles (Ballice, 2005). Al parecer la magnitud del cambio en la materia orgánica depende de la naturaleza química del kerógeno y de las condiciones de reacción.

Los Fluoruros de Calcio neoformados debido a la acción del ácido Fluorhídrico, pueden interferir en la identificación precisa de la materia orgánica aunque estos se pueden lavar con ácido clorhídrico y agua destilada hasta obtener un pH neutro (Seftle *et al.*, 1993).

Dentro de las ventajas de las preparaciones de roca total se encuentran la menor cantidad de tiempo de procesamiento, mejor reconocimiento de bitumen, menor cantidad de muestra (Barker, 1996) y que permite establecer relaciones con la fábrica de la roca (Seftle *et al.*, 1993). Y

entre sus desventajas: menos medidas lo que ocasiona un bajo significado estadístico de los datos (Borrego *et al.*, 2006), desviaciones estándar un poco más elevadas (Barker, 1996), los minerales alrededor de los macerales pueden ocasionar que estos no queden bien pulidos y de esta forma afectar la determinación de la reflectancia (Bostick & Alpern, 1977). Las preparaciones de concentrados de materia orgánica utilizando separación en medios densos, tienen la ventaja de la mejor identificación de los macerales y que tienen menor cantidad de minerales que afectan el pulido de macerales; por tanto si lo que se requiere es medir su **Ro** este es un buen procedimiento.

En general, los valores de reflectancia de la vitrinita tanto en montajes de roca total, o concentrados de kerógeno utilizando separación en medios densos, difieren poco (Barker, 1996; Mendonça Filho *et al.*, 2010).

En el estudio de Mendonça Filho *et al.*, 2010, se midieron valores un poco menores de **Ro** en roca total comparados a concentrados de kerógeno que fueron obtenidos en rocas continentales de baja madurez y fueron atribuidas a pobre pulimiento en las muestras, mientras que valores ligeramente menores fueron registrados en concentrados de kerógeno de muestras de origen marino de baja madurez y fueron atribuidas a la fácil discriminación de vitrinitas recicladas o inertinita en los concentrados y no al efecto del ácido. Los concentrados de materia orgánica, facilitan la identificación y análisis (Guedesa, *et al.*, 2005), mientras que en preparaciones de roca total tanto de origen marino como terrestre, es mucho más probable tener problemas de identificación. En una muestra de ambiente marino, en un estudio inter-laboratorios uno de los participantes obtuvo valores de **Ro** en roca total dos veces y media por encima que en el concentrado de la misma muestra, este hecho pudo haber ocurrido por realizar las mediciones sobre partículas de inertinita (Mendonça Filho *et al.*, 2010).

Otro aspecto a tener en cuenta es que es más fácil encontrar partículas de vitrinita apropiadas para medir reflectancia de la vitrinita en rocas con materia orgánica de origen terrestre que en muestras de origen marino (Mendonça Filho *et al.*, 2010), con lo cual los métodos de concentración y en especial los que incluyen el uso de ácidos está mucho más justificado para este tipo de rocas.

En los distintos estudios la reflectancia de la vitrinita no se ha visto alterada notablemente como para indicar la incidencia del método de concentración usando ácidos (Barker, 1996; Mendonça Filho *et al.*, 2010). La fluores-

encia si lo ha hecho, lo cual se evidenció por el cambio hacia el verde de la longitud de onda máx. (Mukhopadhyay, 1994). Indicado así la influencia del tratamiento ácido sobre las características cuantitativas de la fluorescencia. Con los valores de λ máximo, se pueden obtener valores de R_o equivalentes. Cuando los valores medidos son más bajos que los equivalentes se interpretan como supresión. Los valores equivalentes fueron sistemáticamente más bajos para roca total que para concentrado de kerógeno (Mendonça Filho *et.al.*, 2010); lo cual puede conllevar a pensar erróneamente en la existencia de supresión en muestras cuando se trabaja con montajes de roca total.

Snowdon *et.al.* (1982), alertaron sobre las limitaciones del uso de las técnicas petrográficas para la identificación de rocas fuentes de petróleo, debido a la falta de un procedimiento de preparación de concentrados de kerógeno, el cual se haya probado adecuadamente en una amplia variedad de situaciones. Todavía dicho método no existe. Por lo anterior, es necesario tener en cuenta que aunque aparentemente los resultados de reflectancia de la vitrinita no se vean afectados al utilizar HCl y HF, para destruir la materia mineral, la posible diferenciación e identificación de la mayoría de los componentes orgánicos, si se ve afectada como se puede ver en la figura 3, donde se comparan muestras de concentrados de materia orgánica en donde se utilizó únicamente HCl, a una concentración menor al 10% previo al cloruro de zinc y otra donde sólo se hizo la concentración de la materia orgánica con cloruro de zinc.

De otro lado es necesario tener en cuenta que el grano de vitrinita que se escoja para medir la reflectancia sea de colotelinita, ya que de esta manera, se garantizaría que no hay macerales liptiniticos que puedan afectar los valores de reflectancia. Igualmente es necesario garantizar que las partículas que se toman para medir la reflectancia de la vitrinita en rocas de origen marino no sean fragmentos de tejidos animales, para lo cual es necesario utilizar fluorescencia para poder identificarlas.

Geología

La cuenca del Valle Superior del Magdalena hace parte junto con la cuenca del Valle Medio del Magdalena de las cuencas interandinas de la cadena montañosa de los Andes, lo que en tiempos cretácicos fue una única y amplia cuenca; por tal motivo, tienen una evolución geológica similar. En el intervalo Aptiano–Albiano, los estratos fueron depositados en ambientes continentales y

marinos someros, mientras que durante el intervalo Cenomaniano–Coniaciano, los estratos fueron principalmente depositados en ambientes marinos más profundos. La secuencia Santoniano–Maastrichtiano, es regresiva y consiste de depósitos marinos y de planicie costera (Ramón *et.al.*, 2000).

La cuenca intermontana del Río Magdalena, se ha dividido en tres secciones denominadas: Valle Superior, que corresponde al área comprendida entre el nacimiento del Río Magdalena hasta la ciudad de Honda; De allí, hasta la Ciudad El Banco en el Departamento del Magdalena, se considera como el Valle Medio; y desde este sitio hasta la desembocadura del Río en el océano Atlántico, se denomina Valle inferior del Magdalena (Morales, 1958).

Las edades de las Formaciones Cretácicas del Valle Superior del Magdalena y su ambiente de deposición están bien determinadas gracias a trabajos de Etayo-Serna & Carrillo, 1996; Vergara, 1993; Vergara *et.al.*, 1995; Etayo-Serna, 1997; Guerrero, Sarmiento & Navarrete, 2000 y Guerrero, 2002. Vergara, 1993, afirma que la secuencia cretácica del Valle Superior del Magdalena (VSM), involucra sistemas cuyas facies son gobernadas por cambios relativos del nivel del mar.

MUESTRAS Y METODOS

Descripción de las muestras

Las muestras provienen de un pozo de la cuenca del Valle Superior del Magdalena, el cual fue perforado con lodo base agua. Las muestras fueron tomadas a intervalos de 30 pies.

Las muestras se lavaron con agua destilada con el fin de eliminar la contaminación de las muestras con sólidos presentes en los lodos de perforación (por Ej: Arcillas, barita, calcita, etc.; Eslinger & Pevear, 1998). Posteriormente se procedió con la ayuda de pinzas y un microscopio binocular a retirar los fragmentos de roca que por su tamaño y aspecto se consideraron caídos y/o arrastrados por el lodo en su ascenso a la superficie y por lo tanto no corresponden al intervalo muestreado. De cada muestra se separaron sub-muestras para cada uno de los procedimientos a emplear (identificación de los componentes orgánicos, determinación de la reflectancia de la vitrinita, y análisis por pirolisis Rock-Eval).

La materia orgánica presente en las muestras fue concentrada separándola de la mayor parte de los minera-

les con los cuales se encontraba asociada. En la presente investigación se procedió a estudiar el efecto del ácido clorhídrico sobre la materia orgánica, dado que su uso es recomendado en muestras que contengan carbonatos como las usadas en este estudio. Para tal fin 20 gramos de muestra se colocaron a reaccionar con dicho ácido mediante lavadas sucesivas.

Cada lavada con ácido terminó cuando la efervescencia lo hacía; sin embargo como este resultado podría darse por haberse agotado el ácido disponible y no así los carbonatos, se realizaba otra lavada con ácido, hasta que la efervescencia efectivamente desaparecía. De inmediato se lavó con agua, se secó la muestra a temperatura menor a 30°C, se separó con solución de cloruro de Zinc, como se explica más adelante y se embebió en resina para hacer la evaluación petrográfica. Otra parte de la misma muestra se obtuvo una fracción, la cual se separó con cloruro de zinc sin el uso de ácidos, se lavó y se embebió en resina para estudio petrográfico.

Preparación de la solución de cloruro de Zinc, (ZnCl₂)

En un beaker se vertieron 700 ml de agua destilada y poco a poco se adicionaron 5 libras de ZnCl₂ comercial, se agitó continuamente para ayudar a la solubilización del reactivo a una temperatura (no mayor de 70 grados centígrados), hasta que pudo observarse turbidez pero no cristales. Posteriormente se dejó enfriar la solución y se realizaron pruebas con papel filtro para determinar la no reactividad del mismo con la solución, (algunos papeles

pueden reaccionar volviéndose gelatinosos). Se obtuvo una solución traslúcida en la cual no se observó turbidez con una densidad de 1.97 g/ml, medida con un densímetro.

Veinte gramos de las muestras obtenidas conforme lo indica el párrafo precedente, fueron dispuestos dentro de bolsas plásticas de 10 por 2 pulgadas de calibre 2 (Ver figura 1), se introdujo aproximadamente en cada una de ellas 100 ml. de la solución de ZnCl₂ (densidad 1.9 g/ml) para hacer flotar el material con menor densidad y se agitó tratando de humectar la muestra con la solución. Las bolsas fueron sujetadas a un soporte horizontal y se permitió su reposo durante el día.

Dado que estas formaciones no tienen carbones, ni lutitas carbonosas, que al ser muestras provenientes de pozo, podrían contener material orgánico usado en los lodos de perforación, el material orgánico recuperado en este primer paso no se tuvo en cuenta al momento de hacer los análisis que se presentan en el presente estudio.

Buscando aislar la materia orgánica dispersa asociada con los minerales, tanto de las muestras de las cuales, en los pasos anteriores se concentró materia orgánica, como en las que no hubo recobro de materia orgánica. Se lavaron, secaron, pulverizaron y tamizaron con una malla 80 (177 micras) y se repitió el procedimiento de concentración con solución de cloruro de zinc, en frascos de 50 ml y centrifugando a 800 rpm. De esta forma para algunas muestras se logró tener concentrado de materia orgánica, en poca cantidad, mientras que para otras se

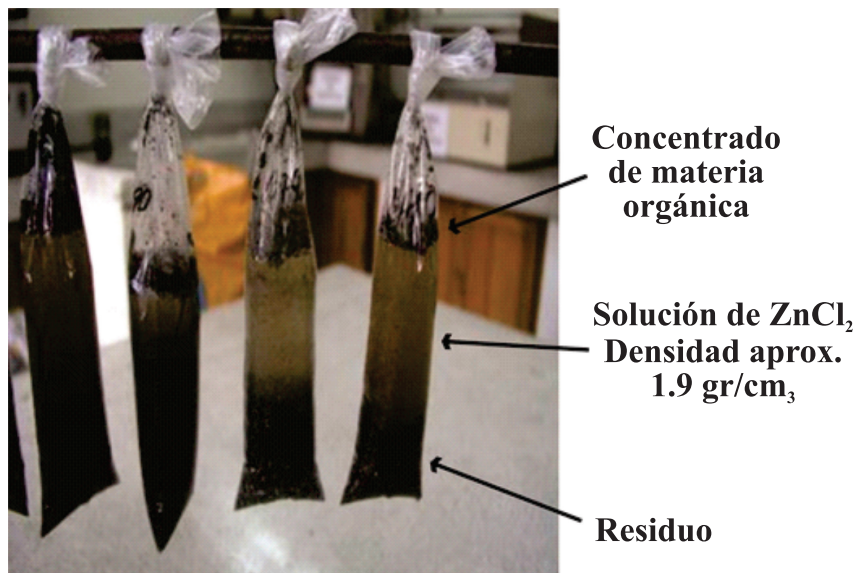


Figura 1. Montaje dispuesto para la separación de materia orgánica

obtuvo suficiente cantidad para realizar los análisis petrográficos y la medición de la reflectancia de la vitrinita. El sobrenadante de cada muestra se recogió y se lavó por lo menos seis veces con agua destilada con ayuda de una centrífuga.

Posteriormente se dejó secar a una temperatura no mayor a 30°C, y se embebió en resina para su estudio en petrografía. La figura 3, muestra las diferencias de las muestras concentradas con cloruro de zinc, previo ataque con HCl y muestras concentradas con cloruro de zinc, pero sin ningún ataque ácido. De otro lado es posible identificar la materia orgánica similar a la vitrinita, ya que como lo describe, estas no presentan fluorescencia y dan valores de reflectancia menores a la vitrinitas normales.

Pirolisis Rock-Eval

Se llevó a cabo en condiciones estándar sometiendo una muestra de 100 mg. a un programa de temperaturas de 25°C /min, alcanzando una final de 800°C. En este estudio se dio más importancia al pico S2, dado que la temperatura máxima alcanzada en ese pico, varía en función de la madurez termal de la materia orgánica (Bertrand, 1993).

Petrografía Orgánica

Medición de la reflectancia de la vitrinita. La reflectancia de la vitrinita, consiste en medir la cantidad de luz reflejada cuando esta incide sobre la muestra inmersa en aceite. Se utilizó luz monocromática de 546 +/- 5 nanómetros.

Los concentrados de las muestras se montaron en resina epóxica araldite y una vez fraguó la resina, se pulió progresivamente la superficie a estudiar con papel de lija de grano cada vez más fino (600 y posteriormente con 1200), continuando con suspensión de alúmina de 1; 0.3 micras y finalizando con suspensión de alúmina de 0.05 micrómetros. Los pulidos se lavaron y se dejaron en un desecador hasta que las lecturas de reflectancia de la vitrinita se efectuaron, ya que aunque esta propiedad es poco afectada por el fenómeno de oxidación (Chandra, 1966), se quiso minimizar cualquier influencia que pueda afectar analíticamente los resultados.

En la selección de muestras, se siguió la estrategia de mantener la variación petrográfica al mínimo (Borrego *et.al.*, 2006), por tanto las muestras correspondieron a

granos de vitrinita limpia en concordancia con lo recomendado por el Comité Internacional Petrología Orgánica (Goodarzi *et.al.*, 1988; ASTM, 2005) o áreas apatas en colotelinitas. Los granos seleccionados fueron más grandes que el spot del microfotómetro (ASTM, 2005).

Para realizar las mediciones de la reflectancia se usó un espectrofotómetro acoplado a un microscopio petrográfico Leitz Wetzlar®, calibrándolo con un patrón de reflectancia conocida, en este caso $R_o = 0.518\%$. Todas las mediciones se realizaron con un objetivo de 32X usando luz monocromática verde (546 +/- 5nm) con un ancho de banda de 20nm y con aceite de inmersión tipo A ($nd = 1.515$).

Se tomaron al menos 30 medidas de **R_o** para cada muestra lo cual se considera que es una muestra estadísticamente representativa (Barker & Pawlewicz, 1993). De estas medidas se estimó la **R_o** promedio. Después de media hora de trabajo se midió de nuevo la reflectancia del estándar. Cuando hubo una diferencia mayor a 0.01% **R_o**, se descartaron las lecturas previas y se realizaron nuevas medidas.

RESULTADOS Y ANALISIS

Pirolisis Rock-Eval

Un resumen de los resultados se puede ver en la tabla 1. En la figura 2 se puede ver que la mayoría de las muestras, excepto 3, se ubican en el rango de kerógeno tipo II y III y tienen índice de hidrogeno por debajo de 300 mg. HC/g de roca, lo cual las cataloga como regulares rocas fuentes de petróleo e igualmente en general aparecen como inmaduras, lo cual no tiene coherencia con el ambiente marino en el cual se formaron dichas rocas ni con la temperatura a la cual fueron sometidas, a menos que el aporte de material terrígeno haya sido muy importante.

Las gráficas de clasificación del kerógeno derivadas de la pirolisis hacen difícil diferenciar entre mezclas de materia orgánica marina y terrestre, de muestras que fueron afectadas por procesos de degradación oxidativa de la materia orgánica como lo muestra Pratt (1984), para el caso de ploteos en gráficos OI vs HI.

De acuerdo con Frimmel *et.al.*, 2004); en ambientes de depósito en los cuales se limita en aporte de sedimentos y por tanto de nutrientes, se espera una disminución en la productividad de las aguas superficiales conllevando a bajas tasas de reacción con el oxígeno disuelto y por tanto a un enriquecimiento relativo en este elemento.

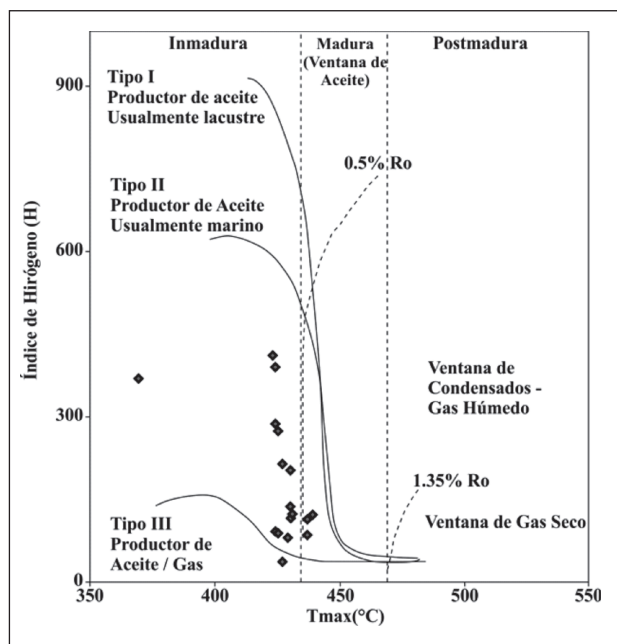


Figura 2. Caracterización del kerógeno y la madurez termal de las muestras analizadas del Valle Superior del Magdalena.

En combinación con lo anterior, bajas velocidades de sedimentación con subsecuente incremento de la exposición al oxígeno durante episodios altos del nivel de mar, aumentan la degradación oxidativa de la materia orgánica. Aunque como muestran varios autores (Ramón *et al.*, 2000; Vergara, 1993; Vergara *et al.*, 1995; Guerrero, 2000; Guerrero, Sarmiento & Navarrete, 2000), la secuencia cre-

Tabla 1.

Resultados de pirolisis de las muestras analizadas.

Profundidad (pies)	COT	S1	S2	S3	Tmax (°C)	IH	IO	IP
	%, peso							
2280	0,66	0,03	0,24	0,07	427	36	11	0,11
2310	0,79	0,09	0,73	0,09	424	92	11	0,11
2340	0,74	0,05	0,65	0,25	425	88	34	0,07
2370	1,98	0,53	7,71	0,45	424	389	23	0,06
2400	4,48	3,93	16,55	5,42	369	370	121	0,19
2430	1,01	0,11	1,38	0,29	430	137	29	0,07
2460	1,07	0,1	1,02	0,37	424	95	35	0,09
2490	1,31	0,19	2,67	0,35	430	203	27	0,07
2550	0,66	0,15	1,79	0,35	425	273	53	0,08
2580	0,83	0,24	3,4	0,39	423	411	47	0,07
2610	0,87	0,21	2,5	0,37	424	287	42	0,08
2640	1,02	0,16	2,18	0,4	427	214	39	0,07
2670	1,24	0,1	0,99	0,27	429	80	22	0,09
2700	1,22	0,17	1,51	0,27	431	123	22	0,1
2790	0,73	0,11	0,84	0,38	430	116	52	0,11
2880	0,88	0,1	1	0,27	437	114	31	0,09
2910	1,11	0,12	1,35	0,21	439	121	19	0,08
2940	1,06	0,12	1,23	0,18	430	116	17	0,09
2970	0,81	0,09	0,69	0,11	437	85	14	0,11

S1: hidrocarburos volátiles, mg HC/gramo de roca; S2: Potencial remanente de generación de hidrocarburos, mg HC/gramo de roca; S3: Contenido de dióxido de Carbono, mg CO₂/gramo de roca; IH: Índice de Hidrógeno, S2x100/COT; IO: Índice de Oxígeno, S3x100/COT; IP: Índice de Producción, S1 (S1+ S2)

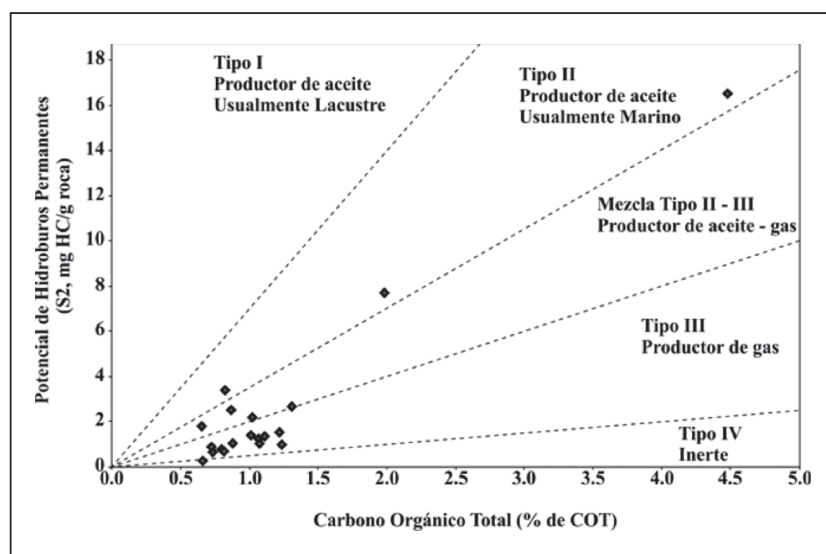


Figura 3. Potencial de generación de hidrocarburos de las muestras analizadas del Valle Superior del Magdalena.

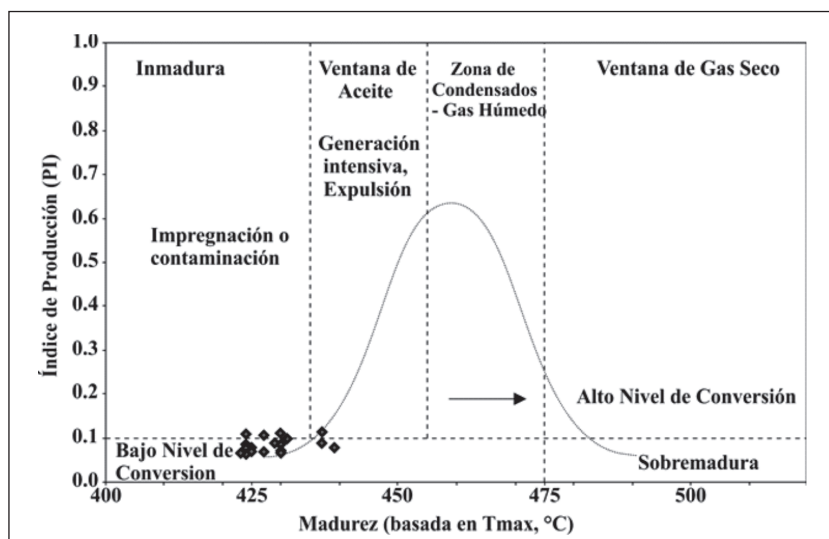


Figura 4. Índice de producción de las muestras analizadas del Valle Superior del Magdalena

tácica estuvo afectada por cambios del nivel del mar incluyendo episodios de altos niveles del mar. En las muestras estudiadas no existen evidencias de degradación oxidativa de la materia orgánica, al menos en una magnitud significativa ya que las partículas orgánicas encontradas, no tienen tamaños tan pequeños ni muestran superficies oxidadas (figura 5), como para haber sido depositadas en ambientes distales en los cuales se presenten fácilmente las condiciones explicadas en el párrafo precedente.

En cuanto al potencial de hidrocarburos, la mayoría de las muestras están en producción de gas, otras en el rango de producción de aceite y gas y solamente tres están en el rango de producción de aceite, (Ver figura 3). En esta misma figura y en la Tabla 1, se observa que la mayoría de las muestras tienen contenidos de carbono orgánico total por debajo del 1.5%.

En la figura 4 y en la Tabla 1, se puede observar que el índice de producción indica que hay un bajo nivel de conversión. Sin embargo, los datos de pirólisis es necesario tomarlos con cuidado, ya que es conveniente estudiar este tipo de muestras desde otro punto de vista y es mirar el contenido de microorganismos marinos que ya pudieron haberse transformado en hidrocarburos y por lo tanto esto no estaría reflejado en las muestras actuales y por esa razón, no se podría hablar ni de madurez real de la roca, ni del potencial de generación de hidrocarburos.

3.2. Petrografía orgánica

Los resultados indican que aunque con el uso de ácidos (HCl) la cantidad de materia orgánica separada aumenta.

La degradación de los tejidos es evidente, aún en concentraciones bajas (<10%) y tiempos de exposición cortos (<10 minutos). El uso de ácidos corroe los tejidos deteriorándolos y dificultando en algunos casos la identificación de los macerales. En la figura 5, se puede notar, la diferencia entre las superficies de los granos de vitrinita y la corrosión en los bordes y la fluorescencia parece no verse afectada, (Figuras 5 A, B, C y D). Por otro lado al dañar los tejidos, las áreas que pudieran ser aptas para tomar medidas de reflectancia, se hacen más difíciles de identificar, (Figura 5 D). Igualmente se observa que las partículas de la fracción preparada con ácido son de menor tamaño, (Figuras 5 A, B, C y D), que las que se prepararon sin ácidos, (Figuras 5 E, F, G y H). También es factible diferenciar claramente las partículas de origen marino (Tejidos animales) de las que no son marinas (Tejidos vegetales), (Figuras 5 E, F, G y H) y las gotas de aceite, (Figura 5 F).

Reflectancia de la vitrinita

Las medidas de reflectancia de la vitrinita hechas sobre concentrados usando ácido y sin usarlo, se encuentran dentro de una desviación estándar (Figura 6, Tabla 2); por tanto, no hay diferencias significativas entre las mediciones en ambos tipos de preparaciones; sin embargo la desviación estándar de los valores de Ro medidos en concentrados obtenidos usando ácido no cambia. Las medidas realizadas tanto en preparaciones de concentrados de querógeno como en roca total, son más bajas que las que corresponderían con los valores de Tmax medidos, por lo que los valores de reflectancia de la vitrinita parecen estar “suprimidos”; aunque este es un fenómeno que está

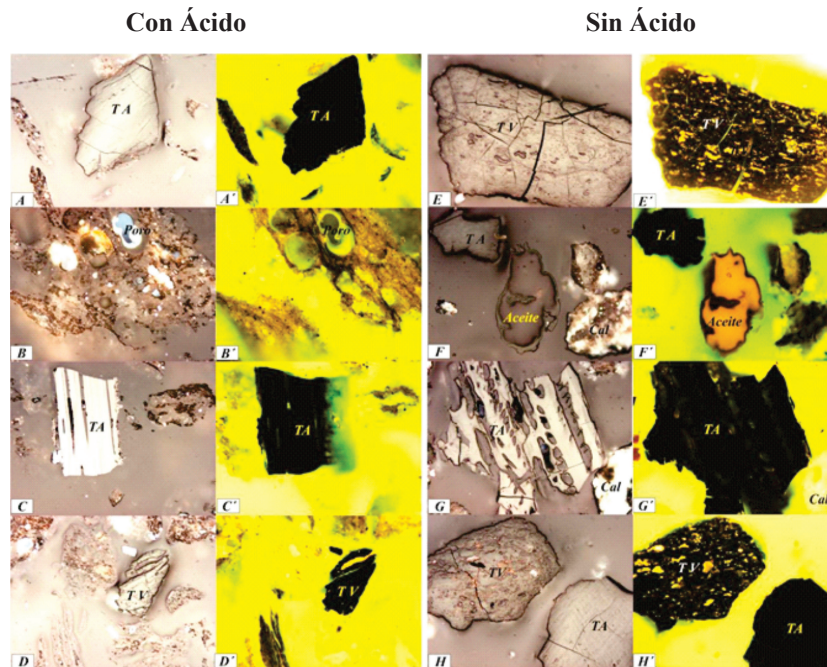


Figura 5. Comparación entre la concentración de la materia orgánica utilizando ácido clorhídrico (A, B, C, y D), luz reflejada normal (A', B', C' y D'), luz reflejada fluorescente y sin utilizar ácido (E, F, G, y H), luz reflejada normal (E', F', G' y H'), luz reflejada fluorescente. TA = Tejido animal, TV = Tejido vegetal.

Tabla 2.
Medidas de reflectancia media de la vitrinita en concentrados de querógeno.

Profundidad	Reflectancia media de la vitrinita (%)					
	Concentrado sin ácido			Concentrado con ácido		
	Medida (media)	N	Desv. Est	Medida (media)	N	Desv. Est
2280	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2310	0,31	33	0,02	0,33	30	0,02
2340	0,33	30	0,02	0,31	0,30	0,01
2370	0,32	36	0,02	N.D.	N.D.	N.D.
2400	0,31	35	0,01	N.D.	N.D.	N.D.
2430	0,32	43	0,02	0,34	31	0,04
2460	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2490	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2550	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2580	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2610	0,34	30	0,01	0,34	29	0,03
2640	0,32	30	0,01	N.D.	N.D.	N.D.
2670	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2700	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2790	0,32	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2880	0,33	44	0,02	0,35	34	0,04
2910	0,32	32	0,02	N.D.	N.D.	N.D.
2940	0,32	35	0,02	0,34	33	0,03
2970	0,34	31	0,03	0,37	30	0,04

N: Número de medidas, Desv. Est: Desviación estándar, N.D. No determinado

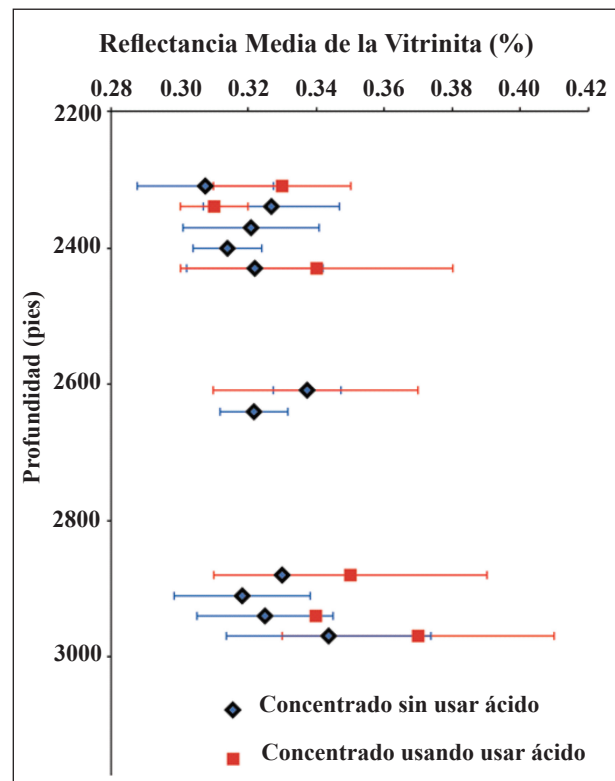


Figura 6. Comparación de los valores reflectancia de la vitrinita en concentrados de materia querógeno usando ácido. (Las barras al lado de los valores, representan una desviación estándar.

fuera del alcance de este artículo, la riqueza en hidrógeno medida por el índice (HI) que es una de las causas frecuentemente reportadas como causante de la supresión, no son suficientemente altos como para que en el caso de estas muestras, este sea un el factor que la explique.

Mas estudio, pruebas y criterios son necesarios para una mejor evaluación del fenómeno de la supresión de la reflectancia de la vitrinita y sus causas.

CONCLUSIONES

En los concentrados de kerógeno, aunque el uso de ácidos no afecta significativamente el valor de la reflectancia, sí causa deterioro suficiente como para que pueda haber confusión a la hora de reconocer las partículas de vitrinita en las cuales poder hacer las medidas y por consiguiente valores de reflectancia de la vitrinita que no den cuenta de la madurez termal de la materia orgánica.

En general cuando en montajes de roca total o en concentrados de materia orgánica, se identifica certeramente la vitrinita, los valores de reflectancia de la vitrinita en estos dos montajes difieren poco.

En las muestras marinas e inmaduras analizadas, los valores de reflectancia medidos sobre concentrados usando ácido clorhídrico son ligeramente mayores a los valores de concentrados sin el uso de ácido. Sin embargo dependiendo de las condiciones de la desmineralización, tales como la concentración del ácido y la temperatura y del tipo de materia orgánica, el deterioro de las superficies puede ser más severo conllevando a poca efectividad en su reconocimiento y pudiendo hacer medidas en áreas no aptas lo cual a su vez conlleva a incertidumbre en los resultados, mayores desviaciones estándar y en errores en la definición del grado de madurez termal.

Se logró concentrar materia orgánica de sedimentos altamente calcáreos (80,6 %) y siliciclásticos (58%) y con valores bajos de TOC (0,73%) sin necesidad del uso de ácidos, con lo cual se puede evitar los problemas de identificación de áreas aptas para la medición de la reflectancia de la vitrinita.

La posibilidad de concentrar la materia orgánica sin el uso de ácidos, depende de la cantidad en la que ésta se encuentre en los sedimentos, la litología de las formaciones en las cuales se encuentra inmersa (cantidad porcentual), así como de las asociaciones que puedan ser establecidas entre materia orgánica y minerales.

En la mayoría de las muestras, el índice de hidrogeno es bajo, únicamente dos muestras superan los 300 mg HC/gr., roca. Así, las cantidades de hidrogeno expresadas por el índice de Hidrógeno son moderadas, por tanto, este no es un factor que pueda afectar la reflectancia significativamente y causar supresión.

Los resultados de pirolisis Rock-Eval y petrografia, indican que de las muestras analizadas, únicamente 2 presentan moderadas características de rocas fuentes de petróleo, lo cual conlleva a pensar que en esta cuenca, las rocas fuentes del petróleo corresponderían a otras formaciones, o que es necesario estudiar este tipo de muestra bajo otras condiciones, es decir, tener en cuenta la presencia de organismos marinos microscópicos en las rocas que pudieron haberse transformado tempranamente en hidrocarburos.

BIBLIOGRAFIA

- Aboulkas, A; El Harfi K. 2009. Effects of acid treatments on Moroccan Tarfaya oil shale and pyrolysis of oil shale and their kerogen. *J. Fuel Chem. Techno*, 37(6), 659-667.
- Archolla F V, Orr W L. 1993. Pyrite removal from kerogen without altering organic matter: The chromous chloride method.
- American Society for Testing Materials (ASTM). 2005. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal. D 2798 – 05.
- American Society for Testing Materials (ASTM). 2011. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Reflectance of Vitrinite Dispersed in Sedimentary Rocks. D7708– 11.
- Ballice, L. 2005. Effect of demineralization on yield and composition of the volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Bepazari (Turkey) Oil Shale. *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, Issue 6. 673–690.
- Barker Charles E., Pawlewicz Mark J. 1993. An empirical determination of the minimum number of measurements needed to estimate the mean random vitrinite reflectance of disseminated organic matter. *Organic Geochemistry*, Vol. 20, issue 6. 643 - 651.
- Barker Charles E. 1996 .A comparison of vitrinite reflectance measurements made on whole-rock and dispersed organic matter concentrate mounts. *Org. Geochem.* Vol. 24, No. 2, 251- 256.
- Bertrand Ph, Bordenave, M.L; Brosse, E; Espitalié, J; Houzay, J.P; Pradier, B; Vandenbroucke, M; Walgenwitz, F. 1993. Other methods and tools for source rock appraisal. In: Bor-

- denave, M.L (Ed). Applied Petroleum Geochemistry. Ed. Technip. Paris. Chapter II. 3, 279-371.
- Borrego A.G., Araujo C.V., Balke A., Cardott B., Cook A.C., David P., Flores D., Hámor-Vidó M., Hiltmann W., Kalkreuth W., Koch J., Kommeren C.J., Kus J., Ligouis B., Marques M., Mendonça Filho J.G., Misz M., Oliveira L., Pickel W., Reimer K., Ranasinghe P., Suárez-Ruiz I., Vieth A. 2006 Influence of particle and surface quality on the vitrinite reflectance of dispersed organic matter: Comparative exercise using data from the qualifying system for reflectance analysis working group of ICCP. *International Journal of Coal Geology*, Vol, 68. 151–170
- Bostick N. H and Alpern B. 1976. Principles of sampling, preparation and constituent selection for microphotometry in measurement of maturation of sedimentary organic matter. *Journal of Microscopy*, Vol. 109, No. 1, 41-47.
- Chandra, D., 1966. Effect of storage of coals on reflectance and petrological composition. *Economic Geology* 61, 754–759. En: Wilkins Ronald W.T., Diessel Claus F.K.,
- Ballice L. 2006. Stepwise chemical demineralization of goynuk (Turkey) oil shale and pyrolysis of demineralization products. *Ind Eng Chem Res*, 45 (3): 906–912.
- Chen H, Li B, Zhang B. 1999. The effect of acid treatment on the removal of pyrite in coal. *Fuel*, 78 (10): 1237–1238.
- Eslinger, E & Pevear, D. 1988. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM. Short course notes No. 22. 405 p.
- Etayo Serna, F & Carrillo, G. 1996. Bioestratigrafía del Cretácico mediante Macrofósiles en la sección El Ocal, Valle Superior del Magdalena. *Geología Colombiana* No. 20. 81-92.
- Etayo Serna, F. 1994. A modo de historia Geológica del Cretácico en el Valle Superior del Magdalena. Capítulo XX: 1-6. Estudios geológicos del Valle Superior del Magdalena. Departamento de Geociencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá
- Frimmel, A., Oschmann, W., Schwark, L. 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW Germany 1. Influence of sea-level variation on organic facies evolution. *Chemical Geology* 199 -230.
- Goodarzi F., Gentzis T., Feinstein S., Snowdon L. R., Bustin S. 1988. Effect of maceral subtypes and mineral matrix on measured reflectance of subbituminous coals and dispersed organic matter. *International Journal of Coal Geology*. Vol.10, 383 – 398.
- Guerrero J. 2002. A proposal on the classification of System Traces: Application to the Allostratigraphy and Sequence Stratigraphy of the Cretaceous Colombian Basin. Part. 2: Barremian to Maastrichtian. *Geología Colombiana* Vol. 27, 27 – 49
- Lo, H. B. 1993. Correction Criteria for the Suppression of Vitrinite Reflectance in Hydrogen –Rich Kerogens: Preliminary Guidelines. *Organic Geochemistry*, Vol. 20 No 6, 653-657.
- Mendonça Filho, J.G., Araujo, C.V., Borrego, A.G., Cook, A., Flores, D., Hackley, P., Hower, J.C., Kern, M.L., Kommeren, K., Kus, J., Mastalerz, M., Mendonça, J.O., Menezes, T.R., Newman, J., Ranasinghe, P., Souza, I.V.A.F., Suarez-Ruiz, I., Ujjié, Y. 2010. Effect of concentration of dispersed organic matter on optical maturity parameters: Interlaboratory results of the organic matter concentration working group of the ICCP. *International Journal of coal Geology* (84). 154 – 165.
- Morales, L.G. 1958. General geology and oil occurrences of middle Magdalena Valley Colombia. AAPG. Habitat of oil Symposium. 641 – 695.
- Mukhopadhyay, P.K., 1994. Vitrinite Reflectance as Maturity Parameter. Petrographic and Molecular Characterization and its Applications to Basin Modeling. In: Dow, Mukhopadhyay (Eds.), *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter. Applications and Limitations: Washington, American Chemical Society Symposium Series*, 570, 1–24
- Ramón, J.C., Dzou, L.I., Hughes, W.B., Holba. A.G. 2000. Evolution of the Cretaceous Organic Facies in Colombia: Implications for oil composition. *Journal of South American Earth Science*, 14. 31 - 50.
- Seftle, Joseph, T., Landis, Charles. R., Mclaughli, Renee, L., 1993. Organic petrographic approach to Kerogen characterization Capítulo 15, 355 – 374. En: *Organic Geochemistry. Principles and applications*, Edited by Engel Michael, H., Macko, Stephen. Pelum Press, New York and London.
- Siskin, M., Brons, G., Payack, J F. 1987. Disruption of kero-gen-mineral interactions in oil shales, *Energy Fuels*, 1(3): 248–252.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. 1998. *Organic Petrology. A New Handbook incorporation some revised parts of Stach's Texbook of Coal Petrology*. Xvi, 704 p, Gebrüder Borntraeger, Berlin
- Teerman, S.C; Cardott, B.J; Harding, R.W; Lemos De Sousa; Logan, M.J; Pinheiro, H.J; Reinhardt, M; Thompson – Rizer, C.L, Woods, R.A, 1995. Source rock/dispersed organic matter characterization---TSOP. Research Subcommittee Results. *Organic Geochemistry* Vol. 22 No. 1 11 – 25.
- Vergara; L., Guerrero, J., Patarroyo, P y Sarmiento, G. 1995. Comentarios acerca de la nomenclatura estratigráfica del Cretácico inferior del Valle Superior del Magdalena. *Geología Colombiana* No. 19, 21 -31.