

**FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN
CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL**

SANDRA ROCIO MANOSALVA SÁNCHEZ

Tesis presentada como requisito parcial para optar
al título de Ph.D. en Ingeniería y Ciencia de los Materiales

Director: JORGE ELIECER MARIÑO MARTÍNEZ
Ph.D. Geología

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Facultad de Ingeniería
Programa Doctorado en Ingeniería y Ciencia de los Materiales
Tunja, Colombia
2018

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON
REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

Nota de aceptación

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Tunja, mayo de 2018

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

Agradecimientos

La presente investigación fue realizada con el apoyo de COLCIENCIAS y la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, mediante contrato No. FP44842-070-2015; con la ayuda de Indiana Geological Survey - Indiana University, y las empresas mineras C.I. MILPA S.A., C.I. CARBOCOQUE S.A., MINAS Y MINERALES S.A. y CDT MINERAL S.A.S.

Agradezco en especial a mi tutor, Jorge Eliecer Mariño, a los investigadores Wilson Naranjo, Oscar Javier Garcia, Maria Mastalerz, y Erika Amaya, y a los profesionales que apoyaron las etapas de muestreo y análisis, Jairo Barrera y Sebastián Gómez.

**FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON
REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL**

CONTENIDO

RESUMEN	10
ABSTRACT	12
INTRODUCCIÓN	14
1. CAPITULO 1: PATRONES DE CARBONIFICACIÓN EN EL SINCLINAL CHECUA-LENGUAZAQUE, CUENCA CORDILLERA ORIENTAL DE COLOMBIA	16
1.1 ESCENARIO GEOLÓGICO	16
1.2 METODOLOGÍA	19
1.2.1 Fuente de los Datos – Muestreo	19
1.2.2 Métodos de Ensayo.....	21
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES	23
1.3.1 Rango de los carbones	23
1.4 VARIACIÓN DEL RANGO DE LOS CARBONES EN FUNCIÓN DE LA LOCALIZACIÓN AREAL Y PROFUNDIDAD	29
1.4.1 Sector Sutatausa (sur del sinclinal Ch-L)	32
1.4.2 Sector Guachetá (centro del sinclinal Ch-L)	35
1.4.3 Sector Samacá (norte del sinclinal Ch-L).....	36
1.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS	38
2. CAPITULO 2: FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS EN EL SINCLINAL CHECUA – LENGUAZAQUE Y SU RELACIÓN CON EL RANGO..	42
2.1 INTRODUCCIÓN	42
2.2 METODOLOGÍA Y FUENTE DE DATOS	43
2.3 RESULTADOS - FLUIDEZ DE LOS CARBONES EN RELACIÓN AL RANGO 45	
2.3.1 Fluidéz de los carbones de rango medio – bajo, Bituminosos C	50
2.3.2 Fluidéz de los carbones de rango medio – medio, Bituminosos B.....	51
2.3.3 Fluidéz de los carbones de rango medio – alto, Bituminosos A.....	52
2.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	53
3. CAPITULO 3: FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS EN EL SINCLINAL CHECUA – LENGUAZAQUE Y SU RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN MACERAL Y QUÍMICA ORGÁNICA	54
3.1 INTRODUCCIÓN	54
3.2 METODOLOGÍA Y FUENTE DE DATOS	57
3.2.1 Análisis de Componentes Macerales.....	57
3.2.2 Análisis de Grupos Funcionales (Química Orgánica)	57
3.3 RESULTADOS DE LA FLUIDEZ EN RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN MACERAL Y QUÍMICA ORGÁNICA.....	59
3.3.1 Grupo Maceral de la Vitrinita.....	63
3.3.2 Grupo Maceral de la Liptinita	68
3.3.3 Grupo Maceral de la Inertinita.....	72
3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	76

**FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON
REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL**

4.	CAPÍTULO 4: ANÁLISIS MULTIVARIABLE Y RELACIÓN DE LOS CARBONES BITUMINOSOS DEL SINCLINAL CH-L FRENTE A LOS CARBONES DEL MISMO RANGO EN CANADÁ Y OTROS PAÍSES.....	80
4.1	INTRODUCCIÓN	80
4.2	ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	81
4.2.1	Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita $\geq 2\%$ y $R_o \leq 1.05\%$	82
4.2.2	Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita $< 2\%$ y $R_o < 1.05\%$	85
4.3	RELACIÓN DE LOS CARBONES DEL SINCLINAL CH-L FRENTE A LOS CARBONES DEL MISMO RANGO EN CANADÁ Y OTROS PAÍSES	88
4.3.1	Comparación de los carbones Colombianos del área de Ch-L con carbones del occidente Canadiense.....	88
4.3.2	Comparación de los carbones Colombianos del área de Ch-L con carbones Australianos	90
4.3.3	Comparación de los carbones Colombianos del área de Ch-L con carbones Canadienses, Australianos, de Estados Unidos.....	91
5.	CONCLUSIONES	93
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

**FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON
REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL**

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.	Formación Guaduas, división en niveles y segmentos, según Nigrins et al (1975) y Sarmiento (1992).....	18
TABLA 2.	Ensayos y normas aplicadas a las muestras colectadas.	21
TABLA 3.	Miembros de la Formación Guaduas, según Nigrins et al (1975); Sarmiento (1992) y presente investigación.	23
TABLA 4.	Caracterización de los carbones, datos del proyecto.....	25
TABLA 5.	Comparación datos de Materia Volátil realizados por diferentes estudios en el sinclinal Ch-L, según Hernández et al., 1985; MINERCOL - INGEOMINAS, 2004; Rincón et al., 2012, 2013; y datos del proyecto.....	27
TABLA 6.	Valores de Ro y Fluidez de los carbones del sinclinal Ch-L. Fuente de datos primario.....	45
TABLA 7.	Valores de Fluidez de los carbones Bituminosos C (Ro entre 0.6 y 1.0 %) del sinclinal Ch-L.	50
TABLA 8.	Valores de Fluidez de los carbones Bituminosos B (Ro entre 1.0 y 1.4 %) del sinclinal Ch-L..	51
TABLA 9.	Valores de Fluidez de los carbones Bituminosos A (Ro entre 1.4 y 2.0 %) del sinclinal Ch-L. .	52
TABLA 10.	Valores de Fluidez en los carbones del sinclinal Ch-L	53
TABLA 11.	Bandas asignadas para los espectros de FTIR de carbones, según Painter et al. (1985); Wang & Griffiths (1985) y Okolo et al. (2015).	58
TABLA 12.	Relaciones de las propiedades químicas de los macerales, según Guo & Bustin (1998) y Chen, Mastalerz, & Schimmelmann (2012)	59
TABLA 13.	Composición Maceral de los carbones bituminosos C (Ro entre 0.6 y 1.0 %), fuente primaria. lmm =libre de materia mineral.	60
TABLA 14.	Composición Maceral de los carbones bituminosos B (Ro entre 1.0 y 1.4 %), fuente primaria. lmm =libre de materia mineral.	60
TABLA 15.	Composición Maceral de los carbones bituminosos A (Ro entre 1.4 y 2.0 %), fuente primaria. lmm =libre de materia mineral.	60
TABLA 16.	Macerales representativos del grupo de la vitrinita, fuente primaria.	63

**FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON
REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL**

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	Área carbonífera de Checua-Lenguazaque, secciones Sutatausa, Guachetá y Samacá.....	17
	17
FIGURA 3.	Clasificación de los carbones, datos del proyecto, según norma ISO 11760, 2005.....	24
FIGURA 5.	Clasificación de carbones por rango, correlación Materia Volátil y Ro, datos del proyecto y según Rincón et al., 2012, 2013.....	26
FIGURA 8.	Columna estratigráfica generalizada de la Formación Guaduas, sector Sutatausa, sinclinal Ch-L.....	33
FIGURA 9.	Paleogeoterma Sutatausa, pseudopozo Sutatausa y pozo Sutatausa 1.....	34
FIGURA 10.	Paleogeoterma Guachetá, pseudopozo Guachetá.....	35
FIGURA 11.	Paleogeoterma Samacá, pseudopozo Samacá, minas Ráquira, pozos Ráquira 2 y Samacá 1. ...	37
FIGURA 12.	Perfiles de paleotemperatura y relación con el gradiente geotérmico actual.....	39
FIGURA 13.	Tiempos de carbonificación, modificado de Teichmuller and Teichmuller, 1966 en Pearson & Grieve, 1985.....	40
FIGURA 14.	Etapas en el ensayo de fluidez	44
FIGURA 15.	Regresiones entre logMF, Ro y MV.....	46
FIGURA 20.	Modelo estructural para un carbón bituminoso, propuesto por Solomon (1981).	56
FIGURA 21.	Relación del log ₁₀ Fluidez Máxima con el contenido de macerales reactivos (Vitrinita + Liptinita + 1/3 Semifusinita) para los carbones del sinclinal Ch-L.....	62
FIGURA 22.	Macerales del grupo de la vitrinita identificados en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L.....	63
FIGURA 23.	Espectros Micro-FTIR de vitrinita de carbones del sinclinal Ch-L	65
FIGURA 24.	Relaciones semi-cuantitativas de micro-FTIR en vitrinitas	66
FIGURA 25.	Relación del contenido de liptinita con Ro y la MF en los carbones del sinclinal Ch-L (los números en azul corresponden al código de las muestras).	68
FIGURA 26.	Macerales del grupo de la liptinita identificados en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L.....	69
FIGURA 27.	Espectros Micro-FTIR de liptinitas (resinitas) de carbones del sinclinal Ch-L.....	70
FIGURA 28.	Relaciones semi-cuantitativas de micro-FTIR en liptinitas	71
FIGURA 29.	Macerales del grupo de la inertinita identificados en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L.....	73
FIGURA 30.	Espectros Micro-FTIR de inertinitas (semifusinitas) de carbones del sinclinal Ch-L	74
FIGURA 31.	Espectros Micro-FTIR de inertinitas (fusinitas) de carbones del sinclinal Ch-L.....	74
FIGURA 32.	Relaciones semi-cuantitativas de micro-FTIR en semifusinitas	75
FIGURA 33.	Relaciones semi-cuantitativas de aromaticidad de los carbones del sinclinal Ch-L	76
FIGURA 34.	División de la población total de carbones del sinclinal Ch-L con base en la liptinita y potencial de generación de hidrocarburos.....	77
FIGURA 35.	Relaciones semi-cuantitativas de longitud de cadenas alifáticas y grado de condensación de los carbones del sinclinal Ch-L	78
FIGURA 36.	Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita ≥ 2 % y Ro ≤ 1.05 %	82
FIGURA 37.	Análisis de Residuales para las ecuaciones Eq. 2 (a.), Eq. 3 (b.) y Eq. 4 (c.), para carbones con liptinita ≥ 2 % y Ro ≤ 1.05 %	84
FIGURA 38.	Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita < 2 % y Ro > 1.05 %	85
FIGURA 39.	Análisis de Residuales para las ecuaciones Eq. 5 (a.), Eq. 6 (b.) y Eq. 7 (c.), para carbones con liptinita < 2 % y Ro > 1.05 %	87
FIGURA 40.	Relación de la fluidez máxima y el contenido de reactivos, a rango constante, modificado de Ryan et al. (1998)	89
FIGURA 41.	Relación de la fluidez máxima y el rango. a constante volumen de reactivos, entre 60 y 80 %, modificado de Ryan et al. (1998).	90

**FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON
REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL**

FIGURA 42.	Relación de carbones Colombianos y Australianos por sectores y miembros estratigráficos (BHPbilliton, 2016)	91
FIGURA 43.	Relación de la fluidez máxima con el contenido de reactivos en carbones Bituminosos Altos, Medios y Bajos Volátiles, modificado de Ryan et al. (1998).	92

**FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON
REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL**

LISTA DE ANEXOS

- Anexo 1. Localización, datos estratigráficos y estructurales. Fuente Primaria, datos de la investigación.
- Anexo 2. Localización, datos estratigráficos y estructurales. Fuente Rincón et al., 2012 y Rincón et al., 2013
- Anexo 3. Datos análisis próximos, azufre total, índice de hinchamiento y clasificación ASTM D388. Fuente Primaria, datos de la investigación.
- Anexo 4. Resultados de Reflectancia de la vitrinita y grupos macerales. Fuente Primaria, datos de la investigación.
- Anexo 5. Datos análisis próximos, azufre total, índice de hinchamiento y clasificación ASTM D388. Fuente Rincón et al., 2012 y Rincón et al., 2013
- Anexo 6. Resultados de Reflectancia de la vitrinita, grupos macerales y fluidez. Fuente Rincón et al., 2012 y Rincón et al., 2013
- Anexo 7. Resultados de fluidez, macerales reactivos, inertes y macerales. Fuente Primaria, datos de la investigación.
- Anexo 8. Resultados de micro-FTIR en Vitrinitas. Fuente Primaria, datos de la investigación.
- Anexo 9. Resultados de micro-FTIR en Resinitas y Esporinitas. Fuente Primaria, datos de la investigación.
- Anexo 10. Resultados de micro-FTIR en Semifusinitas. Fuente Primaria, datos de la investigación.
- Anexo 11. Resultados de micro-FTIR en Inertinitas. Fuente Primaria, datos de la investigación.

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

RESUMEN

En la cuenca Cordillera Oriental de Colombia, zonas carboníferas de Boyacá y Cundinamarca, se explotan por minería subterránea más del 90 % de los carbones coquizables de rango medio del país, bituminosos altos a bajos volátiles usados para la fabricación de coque, tanto por la industria nacional, como por siderúrgicas en países como Brasil e India. La fluidez máxima junto con el rango de los carbones son propiedades críticas a evaluar para determinar la calidad de los carbones en el diseño de mezclas para la producción de coque, bases para su explotación y comercialización; por lo que en esta investigación el objetivo principal fue determinar el comportamiento termoplástico (fluidez) de los carbones y su relación con la geología, con el rango en términos de reflectancia de la vitrinita, y con los componentes macerales con base en la química orgánica; objetivo que se fundamentó en las hipótesis de trabajo acerca de que la complejidad tectónica de la cuenca carbonífera de la Cordillera Oriental de Colombia podía llegar a afectar las propiedades de los carbones, en términos de rango y que la fluidez máxima es dependiente del rango y la composición maceral, hipótesis de trabajo, cuyos resultados para el caso de estudio del área de Checua-Lenguazaque se presentan en éste documento.

Los carbones bituminosos, centro de la investigación, están ubicados en el área carbonífera de Checua-Lenguazaque (Ch-L), denominada así por la estructura sinclinal que lleva el mismo nombre, en donde está la Formación Guaduas, unidad estratigráfica de edad Cretácica-Paleógena, dividida en 3 miembros, el inferior y medio relacionados con los mantos de carbón, donde se encuentran más de 15 capas de hasta 2 metros de espesor. Los carbones fueron muestreados en frentes de explotación activos en minería subterránea, en tres sectores, donde fueron levantadas las secciones estratigráficas de referencia, Sutatausa al sur, Guachetá en la parte media y Samacá al norte, donde se encuentra el cierre del sinclinal. Los análisis de reflectancia de la vitrinita (R_o), composición maceral, química orgánica por micro-infrarrojo por transformada de fourier (micro-FTIR) y próximos, permitieron evaluar y determinar causas del comportamiento termoplástico, fluidez máxima (MF) de los carbones Colombianos en la zona centro.

Los mapas geológicos, de iso-reflectancia de la vitrinita, y de contornos de materia volátil, junto con perfiles de gradientes paleogeotérmicos, que para el sinclinal dieron valores altos (mayores a 62 °C/Km), fueron evidencias de los procesos de carbonificación por enterramiento y tectonismo, que permitieron explicar la variación del rango del carbón desde medio-bajo, bituminosos altos volátiles

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

al sur hasta medio-alto, bituminosos bajos volátiles en el sector centro y norte del sinclinal, donde la afectación por fallas y plegamientos es notoria. Estas variaciones del rango de los carbones arealmente y en profundidad en las secciones estratigráficas, fueron importantes en su correlación con la fluidez máxima, alcanzando los máximos valores (45000 ddpm) en los carbones de menor rango en el sector sur, miembro medio de la Formación Guaduas; y los menores valores de fluidez máxima (< 100 ddpm), en los de mayor rango, en los sectores centro y norte del sinclinal. Estos resultados muestran que el rango y la fluidez máxima de los mantos en Guachetá y Samacá cambian con la profundidad, algunos que en superficie pueden ser bituminosos altos volátiles pasan a bituminosos bajos volátiles a profundidades menores de 1 Km.

La relación de la fluidez máxima y las variables indicadoras de rango, reflectancia de la vitrinita y materia volátil, presentaron regresiones lineales con coeficientes de determinación $R^2 \geq 0.8$ para carbones con contenidos de ceniza ≤ 12 %. El análisis de macerales y su química orgánica en relación con la fluidez máxima, permitió identificar la fuerte influencia del contenido de liptinita y de la química orgánica de la vitrinita en el comportamiento termoplástico; el contenido de liptinita dependiente del rango ejerce un control primario de la fluidez máxima, dividiendo a la población en dos, una población de carbones con liptinita menor a 2 %, R_o mayores a 1.05 % y fluidez baja, menor a 1000 ddpm, y otra población con liptinita entre 2 y 14 % con R_o entre 1.05 y 1.60 % y valores de fluidez entre 1000 y 45000 ddpm; adicional la química orgánica de la vitrinita muestra que con el aumento del rango aumenta la aromatización y con ello la fluidez disminuye. La dependencia de la fluidez del rango, en términos de reflectancia de la vitrinita, de la composición y de la química orgánica fue confirmada mediante el análisis estadístico de componentes principales y los modelos matemáticos obtenidos para las dos poblaciones de carbones.

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

ABSTRACT

In the Eastern Cordillera basin of Colombia, in the Boyacá and Cundinamarca zones, are extracted by subterranean mining more than 90% of the coals for coke, of the medium range of the country, from high volatile bituminous to low volatile bituminous, used to coke fabrication, by national industry, and ironworks in Brazil and Indian. The maximum fluidity together with the coal range are critical properties to evaluate the coal quality in the design of blends for the production of coke, bases for their exploitation and commercialization; so in this research the main objective was to determine the thermoplastic behavior (fluidity) of the coals and their relationship with geology, with the range in terms of reflectance of the showcase, and with the maceral components based on organic chemistry ; The objective that is based on the working hypotheses about the theoretical complexity of the coal basin of the Eastern Cordillera of Colombia could affect the properties of the coals, in terms of range and that the maximum fluidity is dependent on the range and the maceral, working hypothesis, results for the study case of the Checua-Lenguazaque area found in this document.

The bituminous coals, center of the research, are located in the coal area Checua – Lenguazaque (Ch-L), denominated by the syncline that carried out the same name, in where are the Guaduas formation, stratigraphic unit, of the Cretaceous to Paleogene age, divided in three members, the low and middle relation with coal seams, more than 15 beds that range in thickness from centimeters to 2 meters. The coals were sampled in subterranean mining, in three sections, from sur to north, Sutatausa, Guachetá y Samacá, Samacá to north where is the close of the syncline. Medium Vitrinite Reflectance, maceral composition, organic chemistry by micro infrared, and proximate analysis, carried out to evaluate causes of the thermoplastic behavior, maximum fluidity of the coals Colombian in the central zone.

The geological, vitrinite iso-reflectance, and volatile matter contours maps, together with profiles of the paleogeothermal gradients, that for syncline was high values (more than 62 °C/Km) of the process by deep burial and tectonism, that explain the variation of coal ranges, to the south high volatile bituminous, to medium to low volatile in the central to north zone, where many are thrust largely towards the closure of the syncline. These range variations of the coals in the area and the depth in the stratigraphic sections were important in the maximum fluidity correlation, until maximum values (45000 ddpm) in the coal of the minimum range in the south, medium member of

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

the Guaduas Formation; and the minimum values of the maximum fluidity (< 100 ddpm), in the coals of the higher range, in the central and north zone. These results show that the range and the maximum fluidity of the Guacheta and Samaca seams change with the depth, in the superficie some coals can be high volatile bituminous carried out to low volatile bituminous in the depths less than 1 kilometer.

The relation between maximum fluidity and the range variables, vitrinite reflectance and volatile matter, show lineal regressions with determination coefficients $R^2 \geq 0.8$ for coals with ash content ≤ 12 %. The macerals analysis and their organic chemistry in relation the maximum fluidity, allow to identify the strong influence of the liptinite content and the organic chemistry of the vitrinite in the thermoplastic behavior; the liptinite content depends of the range, generating the primary control over maximum fluidity, divide the coal population in two, one coal population with liptinite levels less than 2%, R_o higher than 1.05% and low fluidity, less than 1000 ddpm, and another coal population, with liptinite levels between 2 and 14% with R_o between 1.05 and 1.60% and fluidity between 1000 and 45000 ddpm; in addition the organic chemistry of the vitrinite show that the rise of the range increase the aromatization and decrease the fluidity. The dependence of the fluidity with the range, maceral composition and organic chemistry was confirmed through statistical analysis of the main components and mathematic models getting by two coals populations.

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

INTRODUCCIÓN

En la zona centro de Colombia están las principales reservas de carbones bituminosos, usados para la producción de coque; el adecuado aprovechamiento de estos recursos parte del conocimiento de sus propiedades químicas, físicas, petrográficas y termoplásticas; en donde variables como la reflectancia de la vitrinita, composición maceral y fluidez máxima son determinantes para el uso final del carbón en el diseño de mezclas y producción de coque según [Díez, Alvarez, & Barriocanal \(2002\)](#).

La relación entre la fluidez máxima de los carbones en Colombia, zona Checua-Lenguazaque, con la geología, con el rango, y con los componentes macerales fue el objetivo de esta investigación. La hipótesis inicial de la investigación partió de que la complejidad tectónica de la cuenca carbonífera de la Cordillera Oriental de Colombia podía llegar a afectar las propiedades de los carbones, en términos de rango y fluidez máxima, esta última propiedad dependiente también de la composición maceral.

Las principales referencias utilizadas a nivel mundial de estudios de relación entre geología y rango de los carbones y del comportamiento reológico con la composición maceral y reflectancia de la vitrinita fueron tomadas de [Pearson & Grieve \(1985\)](#), [Ryan, Gransden, & Price \(1998\)](#) con carbones de Canadá, Estados Unidos y Australia. En Colombia hay múltiples publicaciones sobre caracterización fisicoquímica de los carbones del sinclinal Checua-Lenguazaque ([Hernández, et al., 1985](#); [Mariño, 2015](#); [MINERCOL - INGEOMINAS, 2004](#); [Pedraza & Mariño, 2010](#); [Rincón, et al., 2012](#); [Rincón et al., 2013](#)) que ayudaron a complementar la información y contrastar los resultados obtenidos. Análisis de infrarrojo en carbones en Colombia se tienen pocas referencias ([Ajiaco, 2011](#); [Y. Chen et al., 2013](#); [Orrego-Ruiz, et al., 2011](#)), y son aisladas las publicaciones de la relación de la reflectancia de la vitrinita y composición maceral con la fluidez máxima ([Aларcon, 2011](#)).

En el presente documento cada capítulo es respuesta a cada uno de los objetivos planteados, que fueron: 1.) Describir la variación de rango del carbón en función de la localización areal y profundidad en el sinclinal Ch-L, zona centro de Colombia, 2.) Determinar la fluidez de los carbones bituminosos del mismo rango a partir de la reflectancia de la vitrinita, 3.) Establecer la relación maceral, relación reactivos/inertes para los carbones bituminosos del mismo rango.

FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS COLOMBIANOS Y RELACIÓN CON REFLECTANCIA DE VITRINITA Y COMPOSICIÓN MACERAL

En el primer capítulo se describen los patrones de carbonificación en el sinclinal Checua-Lenguazaque, cuenca Cordillera Oriental de Colombia. Este estudio está basado en las muestras de carbón colectadas en el área en tres secciones estratigráficas, de sur a norte, Sutatausa, Guachetá y Samacá. Los resultados demostraron que el rango en el área aumenta de sur a norte, de carbones bituminosos altos volátiles a bituminosos bajos volátiles, y que estratigráficamente a mayor profundidad mayor rango, con paleogradientes de 62 °C/Km en Sutatausa hasta 92 °C/Km en Guachetá y Samacá, revelando procesos de carbonificación por enterramiento y tectonismo, en donde en un mismo manto variaciones de rango se muestran a profundidad, entre valores de reflectancia de la vitrinita entre 0.9 % en superficie a 1.4 % a profundidades menores de 1 Km.

En el segundo capítulo se relaciona los resultados de fluidez máxima de los carbones colombianos, realizados con el equipo *Giessler Plastometer* y se establece para cada rango de los carbones, los intervalos de fluidez máxima, rango de temperatura de fluidez máxima, a partir de análisis de regresión lineal, bases de comparación con los carbones a nivel mundial. En este capítulo se integran los datos obtenidos a partir de muestras colectadas en esta investigación, y datos referenciados en investigaciones de gas asociado al carbón realizadas por el Servicio Geológico Colombiano (Rincón et al., 2012, 2013).

En el tercer capítulo se relacionan los resultados de la fluidez máxima con la composición maceral y la química orgánica de los macerales, en la cual se presentan como el contenido de los macerales determinados por microscopía óptica y su química orgánica determinada por química orgánica por micro-infrarrojo por transformada de fourier (micro-FTIR), y para cada grupo maceral se establecen correlaciones entre la fluidez máxima y relaciones químicas, principalmente de aromaticidad, encontrándose que el contenido de vitrinita y liptinita son críticas en los valores de fluidez.

En el cuarto y último capítulo se realiza un análisis de componentes principales de las variables identificadas como críticas en el comportamiento de la fluidez máxima, analizadas en los capítulos anteriores, como fueron la reflectancia de la vitrinita, contenido de vitrinita y liptinita, en especial de resinita, maceral éste del grupo de la liptinita, y de la química orgánica en las relaciones de aromaticidad. Adicionalmente se compara el comportamiento de la fluidez de los carbones Colombianos frente a los carbones de Canadá, Estados Unidos y Australia, mostrándose que los carbones de Checua-Lenguazaque presentan una fluidez similar a los de los Apalaches en Estados Unidos y mayores que los de Canadá y Australia.

1. CAPITULO 1: PATRONES DE CARBONIFICACIÓN EN EL SINCLINAL CHECUA-LENGUAZAQUE, CUENCA CORDILLERA ORIENTAL DE COLOMBIA

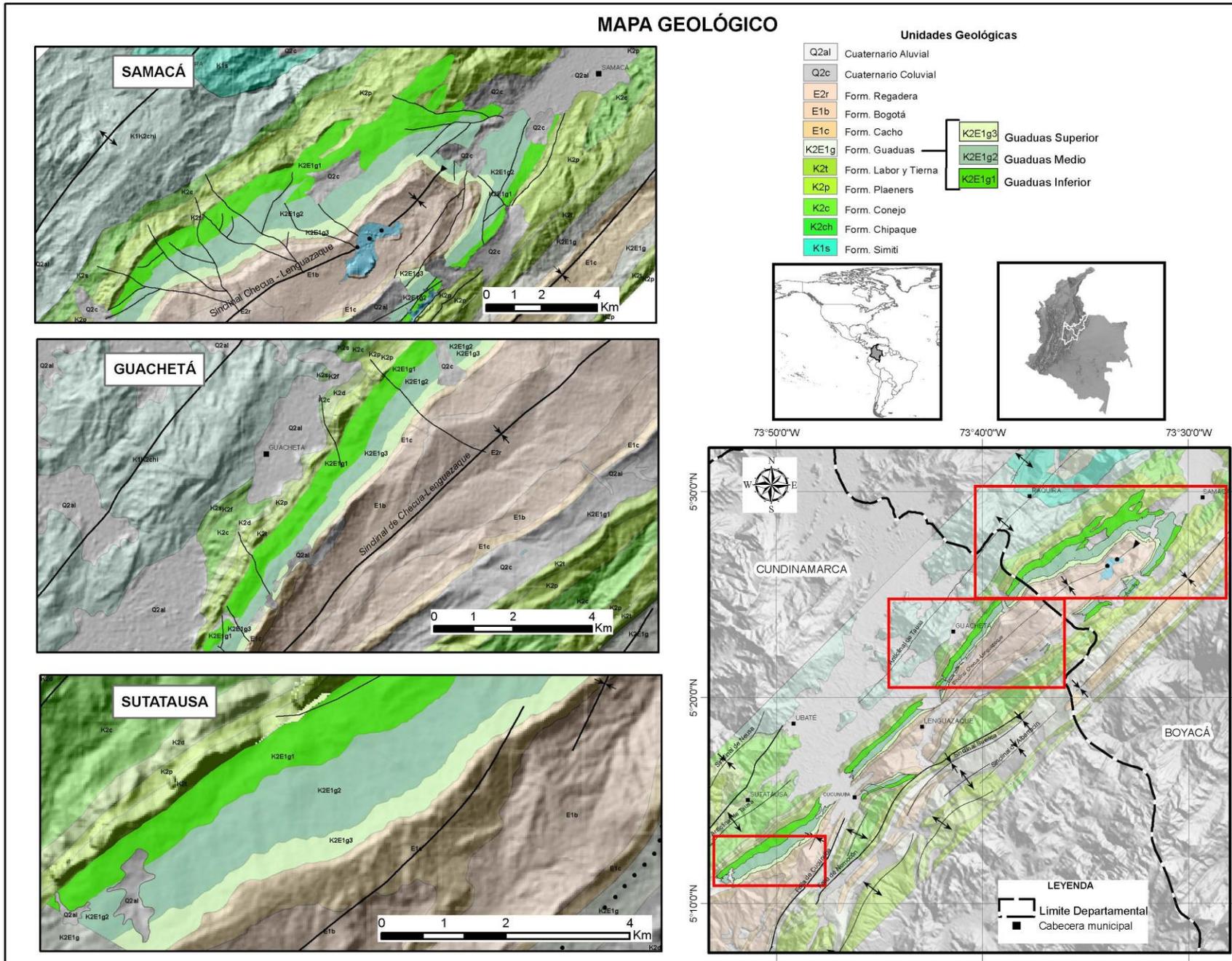
1.1 ESCENARIO GEOLÓGICO

En la cordillera Oriental de los Andes Colombianos, están las zonas carboníferas de Boyacá y Cundinamarca, en las que se destaca el área de estudio de Checua-Lenguazaque (Ch-L), por tener una de las mayores reservas de carbones bituminosos de medio a alto rango del país, 271 millones de reservas indicadas (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004), y donde han sido identificadas más de 15 capas de carbón desde centímetros hasta 2 metros de espesor, dentro de la Formación Guaduas, unidad geológica que alcanza un espesor de 1100 m en el depocentro, sector de Sutatausa cerca de Bogotá, con un 95 % de exposición, localidad de referencia principal según Sarmiento (1992a), que regionalmente disminuye su espesor hacia el nororiente a menos de 300 m cerca al macizo de Santander según Fabre, 1981. (Figura 1).

Entre las fallas regionales de cabalgamiento de Boyacá al oriente y de Salina al occidente, se encuentra el área carbonífera de Ch-L (MINERCOL - INGEOMINAS, 2004), que toma su nombre de la principal estructura geológica del área, el sinclinal buzante asimétrico de extensión regional de Ch-L, de 25 Km de longitud, con rocas sedimentarias del Cretácico Superior al Paleógeno, con rumbo promedio N35E, en la misma dirección de las fallas regionales, y buzamientos entre 20° y 65° en el flanco occidental y mayores inclinaciones hasta inversiones en el flanco oriental; es una estructura de ancho variable, alrededor de 12 Km al sur en el sector Cogua-Sutatausa, con 3.5 Km en el centro en el sector de Guachetá-Cucunubá-Nemocón, y hacia el norte se cierra en el sector de Samacá-Ráquira. (Figura 1).

Los carbones de estudio representan la fase final de la depositación de la espesa sucesión sedimentaria que se inicia en el Jurásico Superior (Titoniano) y abarca hasta el Paleógeno Inferior (Paleoceno Temprano) en la cuenca Cretácica Colombiana (Sarmiento, 1992a; Guerrero & Sarmiento, 1996); en donde la acreción de terrenos oceánicos de la Cordillera Occidental en el Cretácico Superior (post-Santoniano) induce la deformación en el área de la Cordillera Central y crea las condiciones para la formación de una cuenca *foreland*, marcando el cambio de depositación de ambiente marino (Grupo Guadalupe) a continental (Formación Guaduas) (Sarmiento-Rojas, Van Wees, & Cloethingh, 2006; Cooper et al., 1995).

FIGURA 1. Área carbonífera de Checua-Lenguazaque, secciones Sutatausa, Guachetá y Samacá.



Adaptado de: Renzoni, Rosas, & Etayo, 1983; Fuquen & Osorno, 2005; Rincón, Duarte, & Parra, 2013; Rincón, Duarte, & Monroy, 2012.

La Formación Guaduas ha sido objeto de varios estudios sedimentológicos, estratigráficos y petrográficos, el primero que realizó un reconocimiento fue Hettner, 1892 (en De Porta, 1974), quien asignó el nombre de Piso Guaduas a la sucesión de arcillas con carbones en el sector de Sutatausa; Hubach, 1931 (en Laverde, 1979), Hubach, 1957, Van Der Hammen, 1957, De Porta, 1974, definen y describen estratigráficamente la Formación Guaduas, a la que le asignan una edad del Maatrichtiano tardío a Paleoceno temprano, mediante estudios palinológicos y paleontológicos; Hubach (1957) divide la unidad en tres miembros, separando el medio por las areniscas **La Lajosa** en la parte superior y la arenisca **La Guía** en la parte inferior, y lo define como el miembro que contiene los mantos de carbón explotables; posteriormente Nigrins, Herrera, & Blanco, 1975, dividen la Formación Guaduas en 5 niveles, siendo los productivos (con capas de carbón explotables) Tkg1 y Tkg2; Laverde (1979) la divide en ocho conjuntos litológicos; y Sarmiento (1992) la dividió en nueve segmentos con base en características morfológicas que tienen relación con la litología predominante (arcillolitas o arenitas). Tabla 1.

TABLA 1. Formación Guaduas, división en niveles y segmentos, según Nigrins et al (1975) y Sarmiento (1992).

	Nigrins et al, 1975	Litología Predominante	Espesor (m)	Sarmiento, 1992	Observaciones
Formación Cacho (E1C). Areniscas de grano medio a grueso, friables, en ocasiones conglomeráticas.					
Formación Guaduas (K2E1g)	Tkg5 (K2E1g5)	Arcillolitas abigarradas con aisladas capas de carbón.	170 – 230	KTg S-9	Lodolitas y areniscas, estructuras pedogenéticas
	Tkg4 (K2E1g4)	Areniscas de grano grueso a muy fino con lodolitas, con capas de carbón en la base.	220 - 290	KTg S-8	Arenisca La Lajosa
				KTg S-7	Lodolitas con concreciones calcáreas y esferulitas de siderita
	Tkg3 (K2E1g3)	Arcillolitas con láminas de carbón, limolitas con láminas de areniscas de grano fino a medio y mantos de carbón.	200 - 220	KTg S-6	Mantos de carbón
				KTg S-5	Arcillolitas, siderita y yeso
	Tkg2 (K2E1g2)	Areniscas de grano muy fino a medio, limolitas, arcillolitas limosas con mantos de carbón.	250	KTg S-4	Gran cantidad de mantos de carbón
KTg S-3				Arenisca La Guía	
Tkg1 (K2E1g1)	Arcillolitas laminares con lentes limolíticas y arenosos. Lodolitas con presencia de materia orgánica.	120 - 160	KTg S-2	Primeros mantos de carbón	
			KTg S-1	Arcillolitas y areniscas de grano fino	
Formación Labor-Tierna (K2t). Areniscas de grano fino y de grano medio friables intercaladas con limolitas y arcillolitas.					

Las arcillolitas, areniscas y carbones que componen la Formación Guaduas se depositaron en sistemas regresivos, que generaron una progradación de facies, de llanuras costeras litorales a transicionales y finalmente fluviales, hacia la base las arcillolitas son grises oscuras y hacia el techo son varicoloreadas, las areniscas pasan de cuarzoarenitas a litoarenitas hacia la parte superior (Amaya, Mariño, & Jaramillo, 2010). Los carbones se relacionan con ambientes transicionales, los del sector de Guachetá y de Samacá en zonas protegidas por barreras y ciénagas principalmente, mientras que los carbones del sector Sutatausa se extendieron hasta pantanos de bosque húmedo (Guatame & Sarmiento, 2004; Gómez, López, Manosalva, & Naranjo, 2016).

1.2 METODOLOGÍA

1.2.1 Fuente de los Datos – Muestreo

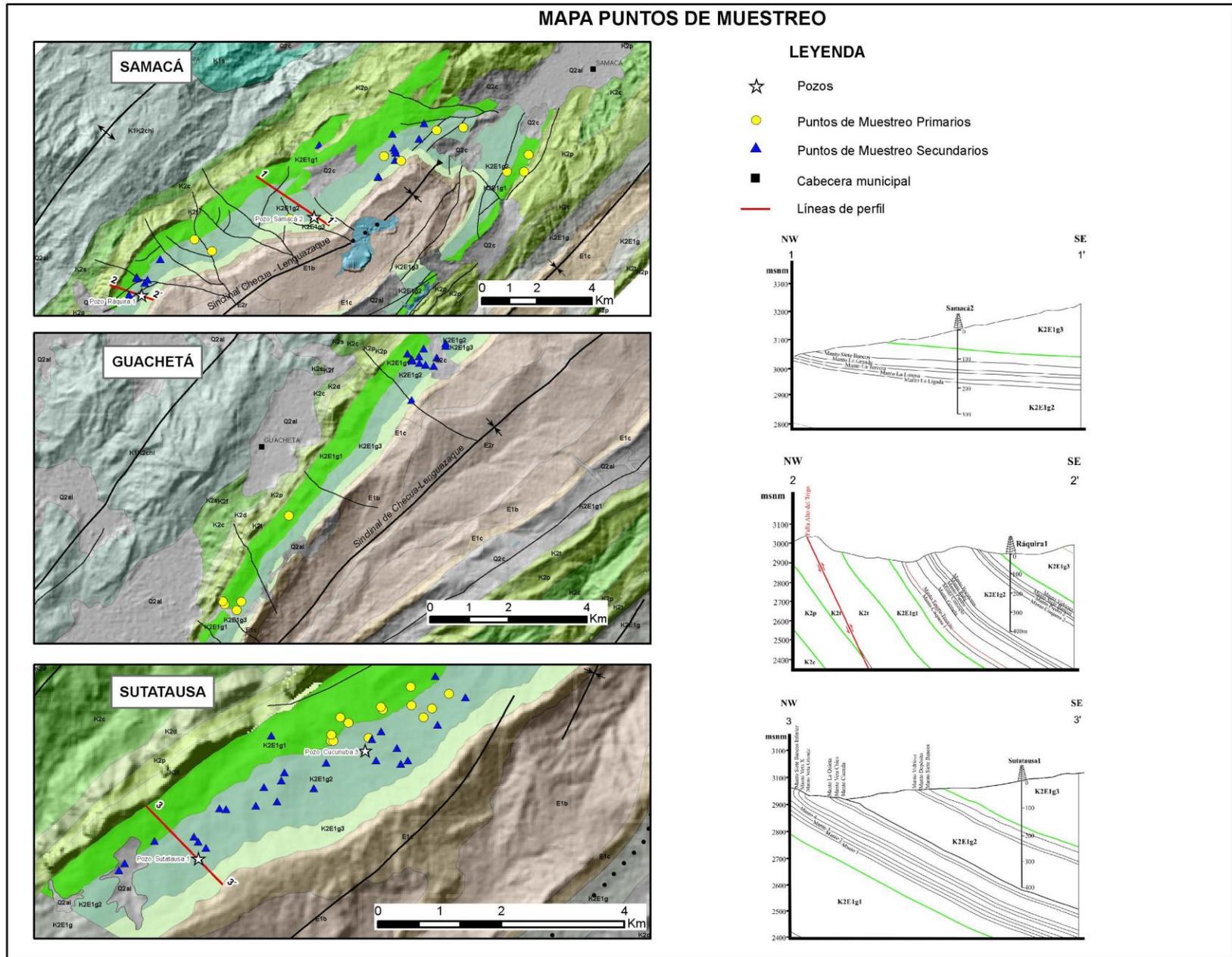
La caracterización de las variaciones espaciales verticales y horizontales de la carbonificación en el sinclinal Ch-L, se realizó mediante el levantamiento de tres secciones litoestratigráficas, Sutatausa, Guachetá y Samacá, dos en el departamento de Cundinamarca, en los sectores carboníferos Cogua-Sutatausa y Guachetá-Cucunubá–Nemocón, y una en el departamento de Boyacá, en el sector Samacá–Raquira.

El muestreo de los carbones fue realizado en los frentes de explotación de minas activas (ASTM D4596, 2009), de las empresas C.I. MILPA S.A., C.I. CARBOCOQUE S.A. y MINAS Y MINERALES S.A., en total 64 muestras fueron tomadas, con las cuales se simulaban pseudopozos (Nöth, Karg, & Littke, 2001), el tope de la Formación Guaduas fue tomado como la superficie para cada localidad y tres pseudopozos fueron construidos a lo largo del flanco occidental del sinclinal Ch-L. Figura 2 y Anexo 1.

En los tres pseudopozos, la profundidad y los mantos de carbón muestreados fueron, en Samacá 463 m y 10 mantos de carbón, en Guachetá 519 m y 20 mantos de carbón, y en Sutatausa 1100 m y 10 mantos de carbón.

Datos secundarios, fueron tomados de Rincón et al., 2012 y Rincón et al., 2013, estudios realizados de gas asociado al carbón por el Servicio Geológico Colombiano, en donde presentan resultados de 73 muestras de carbón colectadas en frentes de minas y 23 de 4 pozos estratigráficos, Sutatausa-1, Cucunubá-3, Samacá-2 y Ráquira-1. Figura 2 y Anexo 2.

FIGURA 2. Mapa geológico con perfiles en los pozos, y localización de muestras de fuentes primaria (presente investigación) y secundaria (Servicio Geológico Colombiano).



Adaptado de: Renzoni et al., 1983; Fuquen & Osorno, 2005; Rincón et al., 2012, 2013.

El pozo Cucunubá-3 de 300 m de profundidad con 6 mantos de carbón, el pozo Sutatausa de 399.70 m con 8 mantos de carbón, el pozo Samacá-2 de 300 m con 7 mantos de carbón, y el pozo Ráquira-1 con 400 m y 4 mantos de carbón.

Las muestras colectadas en frentes de minas están georeferenciadas y ubicadas estratigráficamente, los ensayos y normas aplicadas para cada una de las muestras se relacionan en la tabla 2. La preparación de las muestras se realizó de acuerdo a las normas [ASTM D2013, 2012](#) y [ASTM D2797/D2797M, 2011](#).

TABLA 2. Ensayos y normas aplicadas a las muestras colectadas.

Ensayo		Norma
Tecnológico	Fluidez Máxima (ddpm)	ASTM D2639, 2013
	Índice de hinchamiento (N°)	ASTM D720/D720M, 2015
	Reflectancia Media Aleatoria de Vitrinita (%)	ASTM D2798, 2011
	Composición Maceral (% en volumen)	ASTM D2799, 2013
Próximo	Humedad (% en masa)	ASTM D3173, 2011
	Cenizas (% en masa)	ASTM D3174, 2012
	Materia Volátil (% en masa)	ASTM D3175, 2011
	Carbono fijo (% en masa)	ASTM D3172, 2013
	Azufre total (% en masa)	ASTM D4239, 2014
	Química Orgánica por Microinfrarrojo (Grupos funcionales de los macerales)	No Aplica

1.2.2 Métodos de Ensayo

Los procedimientos de ensayos se realizaron bajo norma (tabla 2), los análisis próximos son termogravimétricos, y miden las diferencias en masa de las muestras de análisis después de ser sometidas a temperatura, a 105 °C para humedad, a 750 °C para cenizas y 950 °C para materia volátil. El índice de hinchamiento (*free swelling index*) mide cualitativamente el grado de aglomeración de la muestra de análisis por generación de un botón a 820 °C y comparación con una escala visual. El azufre total se realiza por combustión de la muestra a 1350 °C y determinación del SO₂ por un detector de absorción de infrarrojo. La fluidez medida por el plastómetro *gieseler*, así

como los grupos funcionales de los macerales (relación de alifáticos y aromáticos) son explicados en los capítulos 2 y 3.

Para la determinación del patrón de carbonificación, el rango (madurez) de los carbones se estableció con base en la materia volátil en base seca libre de materia mineral y la reflectancia de la vitrinita que permiten su clasificación (ASTM D388, 2012; ISO 11760, 2005). Los cambios de bases según norma ASTM D3180, 2015. La clasificación del tipo de carbón de acuerdo a la composición maceral, y el grado de acuerdo al contenido de cenizas (ISO 11760, 2005).

La composición maceral de los carbones fue realizada bajo la norma ASTM D2799, 2013, siguiendo la clasificación y redefinición del *International Committee for Coal and Organic Petrology* (ICCP) (ICCP, 1998; ICCP, 2001), en donde establecen los principales grupos macerales, liptinita, inertinita y vitrinita/huminita, definidos por el nivel de reflectancia y los macerales definidos por la morfología y/o grado de gelificación.

La reflectancia de la vitrinita fue realizada con base en procedimientos petrográficos según norma ASTM D2798, 2011. Para los análisis fueron realizadas probetas acorde a la norma ASTM D2797/D2797M, 2011b. La reflectancia media aleatoria de la vitrinita fue obtenida con el fotómetro TIDAS MSP200, comparando la cantidad de luz reflejada de la vitrinita, con la cantidad de luz reflejada por los estándares, Espinela (0.426 %), Itrio-Aluminio-Granate (0.898 %) y Gadolinio-Galio-Granate (1.746 %), usando luz no polarizada con una longitud de onda de 546 nm en aceite de inmersión (índice de refracción de 1.515), y un objetivo de 50X de magnificación. Los resultados de la reflectancia de la vitrinita fueron calculados de la media aritmética de las lecturas individuales medidas sobre cada partícula de vitrinita de manera aleatoria, en total para cada muestra se tomaron entre 100 y 150 lecturas.

El análisis estadístico de datos se realizó con los programas IBM SPSS *Statistics Visor* y el RStudio, adicional para la generación de mapas el ArcGIS y para el modelamiento de las paleogeotermas se utilizó el *EASY%Ro*.

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES

En la presente investigación, la Formación Guaduas, fue dividida en tres miembros, los dos primeros productivos con mantos de carbón, y separados regionalmente por capas guías, Arenisca La Guía, que separa el miembro inferior (K2E1g1) del medio (K2E1g2), y la Arenisca La Lajosa, que separa el miembro medio del superior, este último no presenta mantos de carbón (Tabla 3).

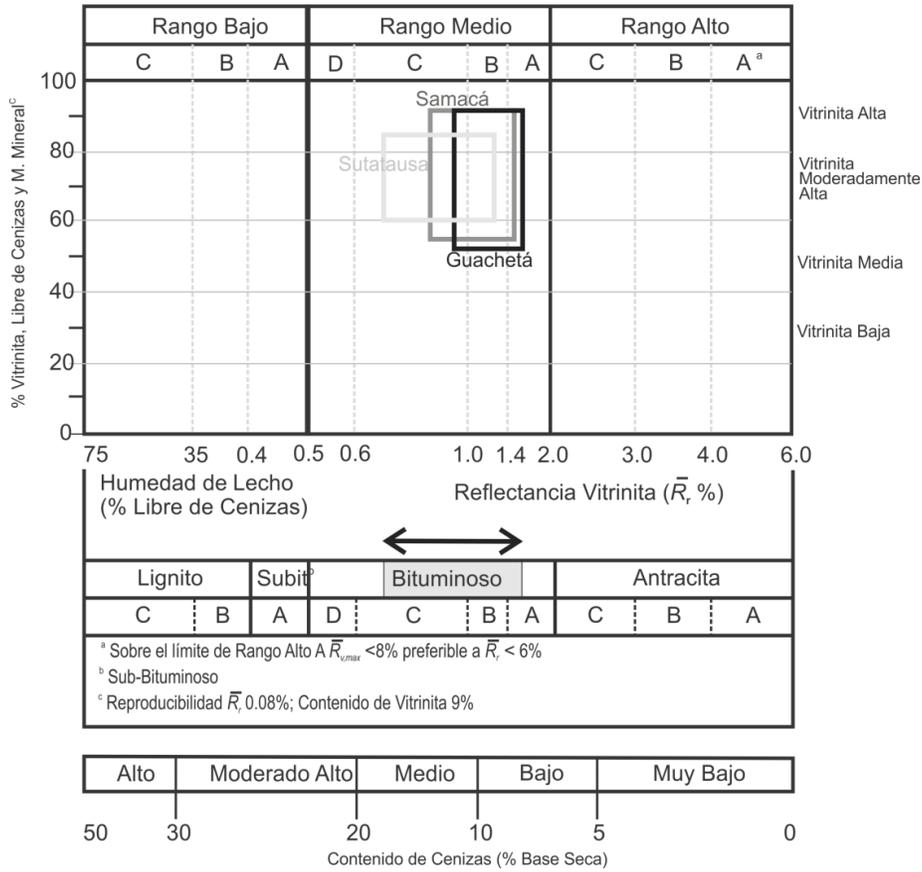
TABLA 3. Miembros de la Formación Guaduas, según Nigrins et al (1975); Sarmiento (1992) y presente investigación.

	Nigrins et al., 1975	Espesor (m)	Sarmiento, 1992	Observaciones	Presente Investigación
Formación Guaduas (K2E1g)	Tkg5 (K2E1g5)	170 – 230	KTg S-9	Lodolitas y areniscas, estructuras pedogenéticas	Miembro Superior (K2E1g3)
	Tkg4 (K2E1g4)	220 - 290	KTg S-8	Arenisca La Lajosa	
			KTg S-7	Lodolitas con concreciones calcáreas y esferulitas de siderita	
	Tkg3 (K2E1g3)	200 - 220	KTg S-6	Mantos de carbón	Miembro Medio (K2E1g2)
			KTg S-5	Arcillolitas, siderita y yeso	
	Tkg2 (K2E1g2)	250	KTg S-4	Gran cantidad de mantos de carbón	
			KTg S-3	Arenisca La Guía	
	Tkg1 (K2E1g1)	120 - 160	KTg S-2	Primeros mantos de carbón	Miembro Inferior (K2E1g1)
			KTg S-1	Arcillolitas y areniscas de grano fino	

1.3.1 Rango de los carbones

El rango de los carbones fue establecido con los valores de Reflectancia media aleatoria de la vitrinita (Ro), que reflejan la máxima temperatura (Tmax) al tiempo de transformación diagenética de la materia orgánica en carbón (carbonificación), a mayor Ro mayor temperatura de carbonificación y mayor rango alcanzan los carbones. Según la norma ISO 11760, 2005, los carbones se clasifican, de menor a mayor Ro y rango, en: Lignitos, Subbituminosos, Bituminosos y Antracíticos (figura 3).

FIGURA 3. Clasificación de los carbones, datos del proyecto, según norma ISO 11760, 2005.



En este estudio el establecimiento del rango de los carbones se basó principalmente en la R_o , porque es una variable independiente, a diferencia de la Materia Volátil, variable que depende de la humedad, cenizas, y azufre, en los cálculos en base seca libre de materia mineral, para ser utilizada en la clasificación [ASTM D388, 2012](#).

El rango de los carbones del sinclinal Ch-L es medio, son Bituminosos, clasificados dentro de este grupo como C, B y A, con valores de Reflectancia media aleatoria de la vitrinita (R_o) entre 0.69 % y 1.60 %, y contenidos de vitrinita de media alta, entre 53.8 % y 92.9 %, grupo maceral más abundante; el contenido de cenizas está entre 2.54 y 16.77 %, con esporádicos valores muy altos de 23.14 y 25.09 %, que de acuerdo a la norma [ISO11760, 2005](#), son clasificados de grado muy bajo a medio (figura 3). El contenido de azufre total de estos carbones están en el intervalo de 0.34 a 1.85 %, con una media de 0.72 %. Los carbones Bituminosos del sinclinal Ch-L, se encuentran dentro de la zona de mayor producción de gas metano de tipo termogénico ([Mariño, 2015](#)); los valores de

índice de hinchamiento, con una media de 7.85, y bajos contenidos de humedad residual, media de 0.68 % y cenizas, con media de 8.15 %, permiten su uso para coquización. Tabla 4, anexos 3 y 4.

TABLA 4. Caracterización de los carbones, datos del proyecto.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Reflectancia Media Aleatoria de la Vitrinita (Ro), %	64	0.69	1.60	1.14	0.24
Vitrinita libre de materia mineral, % en volumen	64	53.8	92.9	74.3	7.2
Humedad Residual, % en masa	64	0.16	1.49	0.68	0.25
Cenizas en base seca, % en masa	64	2.54	25.09	8.15	4.16
Azufre total en base seca, % en masa	64	0.34	1.85	0.72	0.37
Índice de hinchamiento, N ^o .	64	3	8½	7.86	1.09

El rango establecido según la norma [ASTM D388, 2012](#), es de Bituminosos Alto, Medio y Bajo Volátiles, con valores de Materia Volátil en base seca libre de materia mineral entre 17.41 % y 40.35 %. Existe una correlación lineal inversa entre Materia Volátil y Ro, con un coeficiente de correlación (R) de - 0.97 y coeficiente de determinación (R²) de 0.94, muy cercano a 1.0, que muestra coherencia entre los datos y unas residuales entre -2 y 2 para el cálculo de la materia volátil a partir de Ro, con la ecuación obtenida de la regresión lineal.

En la correlación (figura 4), se observa que en el intervalo entre 1.10 y 1.20 % en Ro, no se presentan valores medidos, que estratigráficamente corresponde al nivel de la Arenisca la Guía, en donde no se presentan carbones, y es la capa que separa el miembro inferior de la Formación Guaduas (KsE1g1) en donde predominan Bituminosos B y A (Bituminosos Medio y Bajo Volátiles), del miembro superior (KsE1g2) donde predominan Bituminosos B y C (Bituminosos Medio y Altos Volátiles).

Al integrar los datos del estudio con los de [Rincón et al., 2012](#) y [Rincón et al., 2013](#) (anexos 5 y 6), se mantiene la correlación de linealidad entre la Materia Volátil y Ro, con un coeficiente de correlación (R) de -0.89 y coeficiente de determinación (R²) de 0.80, que es un buen resultado teniendo en cuenta que son dos fuentes de información; existen 6 datos anómalos por fuera del 95 % de confianza, que no pudieron ser contrastados con nuevos análisis de las muestras, y no fueron tenidos en cuenta para posteriores evaluaciones (figura 5).

FIGURA 4. a. Clasificación de carbones por rango, correlación Materia Volátil y Ro, datos del proyecto. b. Residuales obtenidas del cálculo de materia volátil a partir de Ro, datos del proyecto.

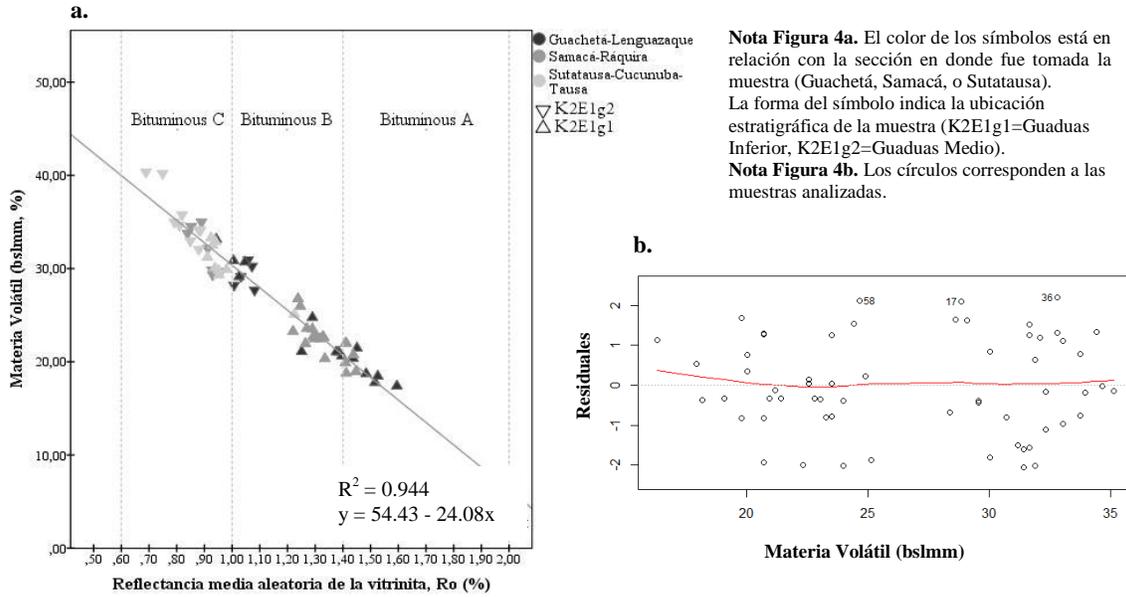
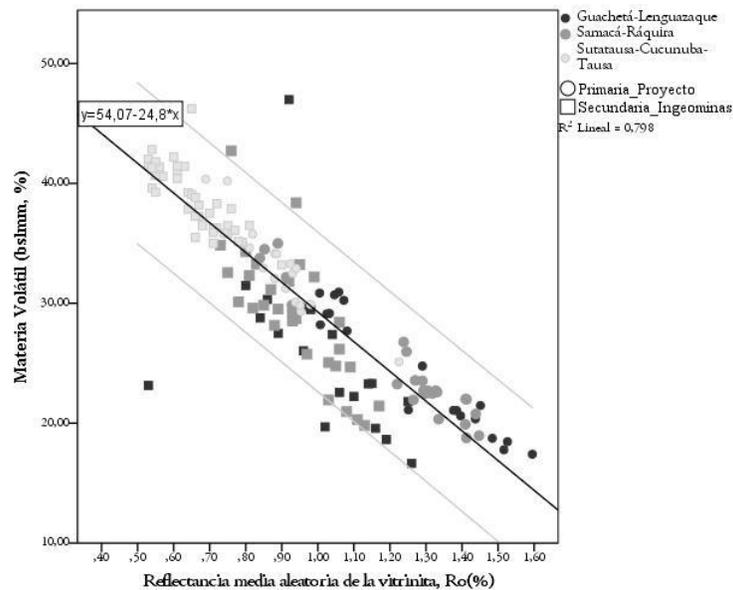


FIGURA 5. Clasificación de carbones por rango, correlación Materia Volátil y Ro, datos del proyecto y según Rincón et al., 2012, 2013.



Nota: El color de los símbolos está en relación con la sección en donde fue tomada la muestra (Guachetá, Samacá, o Sutatausa). La forma del símbolo indica la fuente, primaria o secundaria.

Comparación de los resultados obtenidos con estudios anteriores a Rincón et al., 2012 y Rincón et al., 2013, son limitados en datos de Reflectancia media aleatoria de la vitrinita (Ro), análisis ampliamente utilizado en el mundo y base de la clasificación de los carbones según la norma ISO 11760, 2005, pero que en el país su aplicación para clasificación es baja en relación con los análisis próximos (materia volátil) de acuerdo a la norma ASTM D388, 2012.

Estudios de caracterización, como el de Hernández, Valderrama, Blanco, Gonzalez, & Garcia, 1985 presentan datos de 83 muestras, para análisis próximos, últimos, índice de hinchamiento, dilatometría, químico y fusibilidad de cenizas, para los carbones de los miembros inferior (Tkg1) y medios (Tkg2 y TKg3) de la unidad, basados en la clasificación de Nigrins et al., 1975, y es equivalente a los miembros del presente estudio K2E1g1 y K2E1g2 respectivamente (tabla 3).

En la tabla 5, se presenta comparación de estudios en cuanto a materia volátil base de la clasificación ASTM D388, 2012. Los datos de materia volátil en el sinclinal Ch-L muestran coherencia en los diferentes estudios, en especial en el intervalo entre el valor mínimo y máximo que esta entre 16.65 y 46.99 % en base seca libre de materia mineral, que corresponden a carbones Bituminosos Bajos, Medios y Altos Volátiles, teniendo en cuenta en este último grupo el Poder Calorífico en Base húmeda libre de materia mineral para su clasificación.

TABLA 5. Comparación datos de Materia Volátil realizados por diferentes estudios en el sinclinal Ch-L, según Hernández et al., 1985; MINERCOL - INGEOMINAS, 2004; Rincón et al., 2012, 2013; y datos del proyecto.

	Materia Volátil en Base seca libre de materia mineral			Materia Volátil Base como se determina	
	Hernández et al., 1985	Rincón et al., 2012, 2013	Presente Estudio, 2017	MINERCOL - INGEOMINAS, 2004	
				Sector Sutatausa-Guachetá	Sector Samacá-Ráquira
Número de datos	83	96	64	45	74
Mínimo (% en masa)	16.90	16.65	17.41	14.72	17.19
Máximo (% en masa)	40.50	46.99	40.35	35.46	33.59
Media (% en masa)	26.44	33.18	27.09	26.80	25.19
Desviación Estándar	5.86	7.50	5.95	5.12	3.19

Adicional al rango, los carbones se clasifican según el grado y el tipo. El grado del carbón, refleja la contaminación por material inorgánico (materia mineral) y en la norma [ISO 11760, 2005](#), se basa en el contenido de cenizas. El tipo de carbón refleja la naturaleza de los restos de plantas a partir de los cuales la materia orgánica se generó ([O'Keefe et al., 2013](#)), esto es a partir de los grupos macerales, vitrinitas, liptinitas e inertinitas, y su clasificación de acuerdo a la norma [ISO 11760, 2005](#), es con base al contenido de vitrinita, grupo maceral más abundante en la mayoría de carbones, con algunas excepciones como los carbones Pérmicos de Gondwana en donde predomina el grupo de la Inertinita ([Thomas, 2013](#)).

Los carbones del sinclinal Ch-L son de vitrinita media a alta, con contenidos entre 53.77 % y 92.91 %, predominando los carbones de vitrinita moderadamente alta. El tipo es independiente del rango en los carbones, sin embargo con el aumento de R_o , aparece una mayor cantidad de carbones de alta vitrinita (mayor a 80%), debido a que los macerales del grupo de la Liptinita dejan de distinguirse de los del grupo vitrinita en los carbones bituminosos de medio volátiles por transformación termal o desarrollo de propiedades ópticas similares (reflectancia) a los del grupo de la vitrinita ([Ward & Suárez-Ruiz, 2008](#)).

Los carbones presentan un grado de muy bajo a medio, con contenido de cenizas entre 2.54 a 16.77 % (tabla 4), con esporádicos muy altos de 23.14 y 25.09 % para carbones de la sección de Sutatausa, en el miembro KsE1g2; entre menor sea el contenido de cenizas en un área, refleja la extensión a la cual la acumulación de restos de plantas fue mantenido libre de contaminación por material inorgánico (materia mineral), incluyendo periodos antes y después del enterramiento y durante la carbonificación ([O'Keefe et al., 2013](#)).

1.4 VARIACIÓN DEL RANGO DE LOS CARBONES EN FUNCIÓN DE LA LOCALIZACIÓN AREAL Y PROFUNDIDAD

La reflectancia de la vitrinita (R_o) es uno de los más importantes parámetros usados para medida de la madurez termal en rocas sedimentarias, sirve para reconstruir la historia paleotermal, relacionando temperatura y tiempo (modelos cinéticos) en una cuenca (Sweeney & Burnham, 1990), en este estudio R_o es usado para la determinación de la temperatura máxima (T_{max}) y reconstrucción de las paleotemperaturas que dieron lugar a la formación de los carbones de la Formación Guaduas en el flanco occidental del sinclinal Ch-L con base en Baker & Pawlewicz, 1994, y ajustados por el modelamiento cinético de EASY% R_o con base en Sweeney & Burnham, 1990.

Los datos adquiridos de reflectancia de la vitrinita (64 muestras) fueron comparados con los resultados de reflectancia existentes obtenidos por el Servicio Geológico Colombiano (96 muestras) (Rincón et al., 2012 y Rincón et al., 2013), todos los datos fueron incorporados en tablas (anexos 4 y 6) para la realización de un mapa de isorefectancias (figura 6), y calibrados con los datos de materia volátil (anexos 3 y 5), cuyos resultados se presentan también en mapas de contornos para este análisis (figura 7).

En los mapas de iso-reflectancias y de contornos para materia volátil, se observa que el rango de los carbones en el sinclinal Ch-L, aumenta con la edad, las capas que están estratigráficamente hacia la parte inferior en contacto con las unidades Cretácicas (Miembro inferior, K2E1g1) tienen un rango mayor que va desde Bituminosos A (Bituminosos Altos Volátiles) hasta Bituminosos B (Bituminosos Medios Volátiles), mientras que las capas que están hacia la parte superior de la Formación Guaduas (Miembro medio, K2E1g2) tienen un rango más bajo, Bituminosos C (Bituminosos Altos Volátiles).

Adicional, se observa que el rango de los carbones en el sinclinal Ch-L, aumenta de sur a norte, los carbones de mayor rango, los Bituminosos A (Bituminosos Bajos Volátiles), aparecen desde la parte media (sector Guachetá) hacia la parte norte (sector Samacá), en la parte sur (sector Sutatausa) no se tienen datos de carbones de este rango en el presente estudio.

FIGURA 6. Mapa de iso-reflectancias, carbones del sinclinal Ch-L

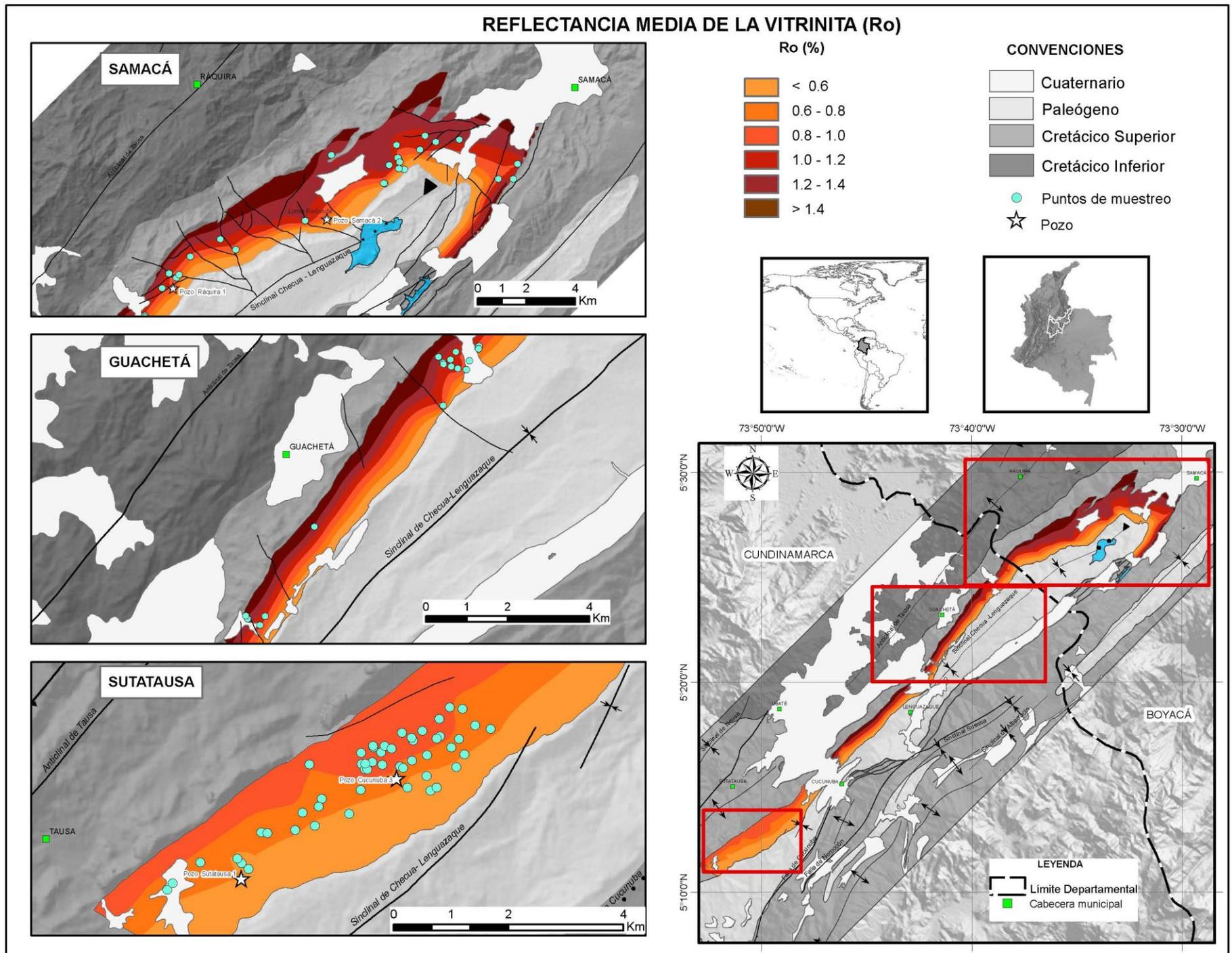
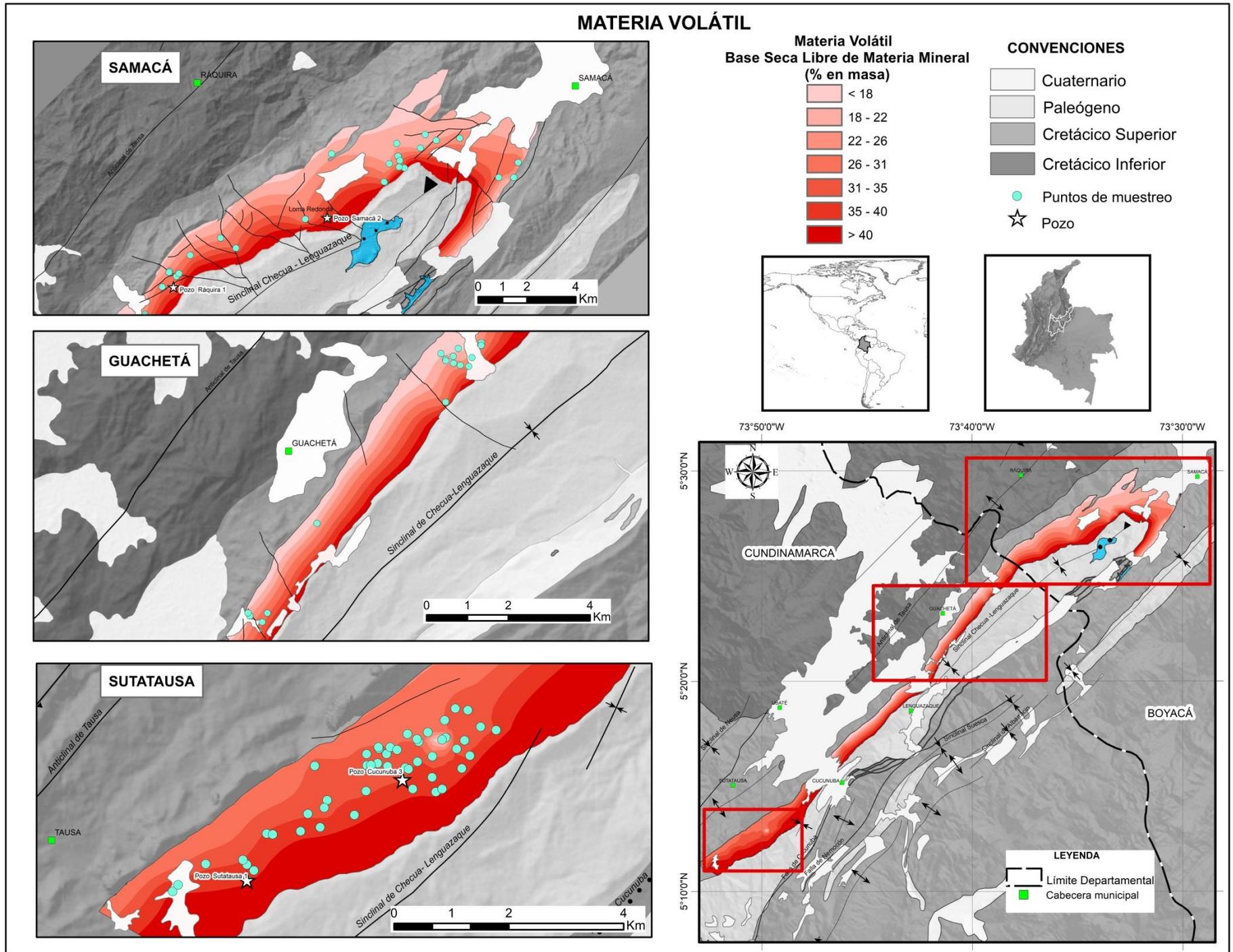


FIGURA 7. Mapa de contornos para materia volátil, carbones del sinclinal Ch-L.



Las variaciones del rango, habían sido previamente establecidas por [Hernández et al., 1985](#), quienes a partir de la materia volátil, relacionaron el incremento en los valores a medida que se avanza hacia el sur del flanco occidental del sinclinal, así como un mayor rango para los carbones del miembro inferior con respecto al miembro medio, lo cual fue confirmado con la Ro en el presente estudio

Los patrones de carbonificación están basados en los datos de Ro obtenidos en este estudio, bases para el cálculo de las paleotemperaturas, para condiciones en donde los cambios diagenéticos en Ro son debidos a enterramiento, como en este caso, donde las bandas de iso-reflectancias presentan paralelismo con los planos de estratificación indicando carbonificación pre-tectónica, por ende Ro y la temperatura máxima de enterramiento (T max en °C) pueden ser relacionadas con la siguiente ecuación empírica planteada por [Baker & Pawlewicz, 1994](#).

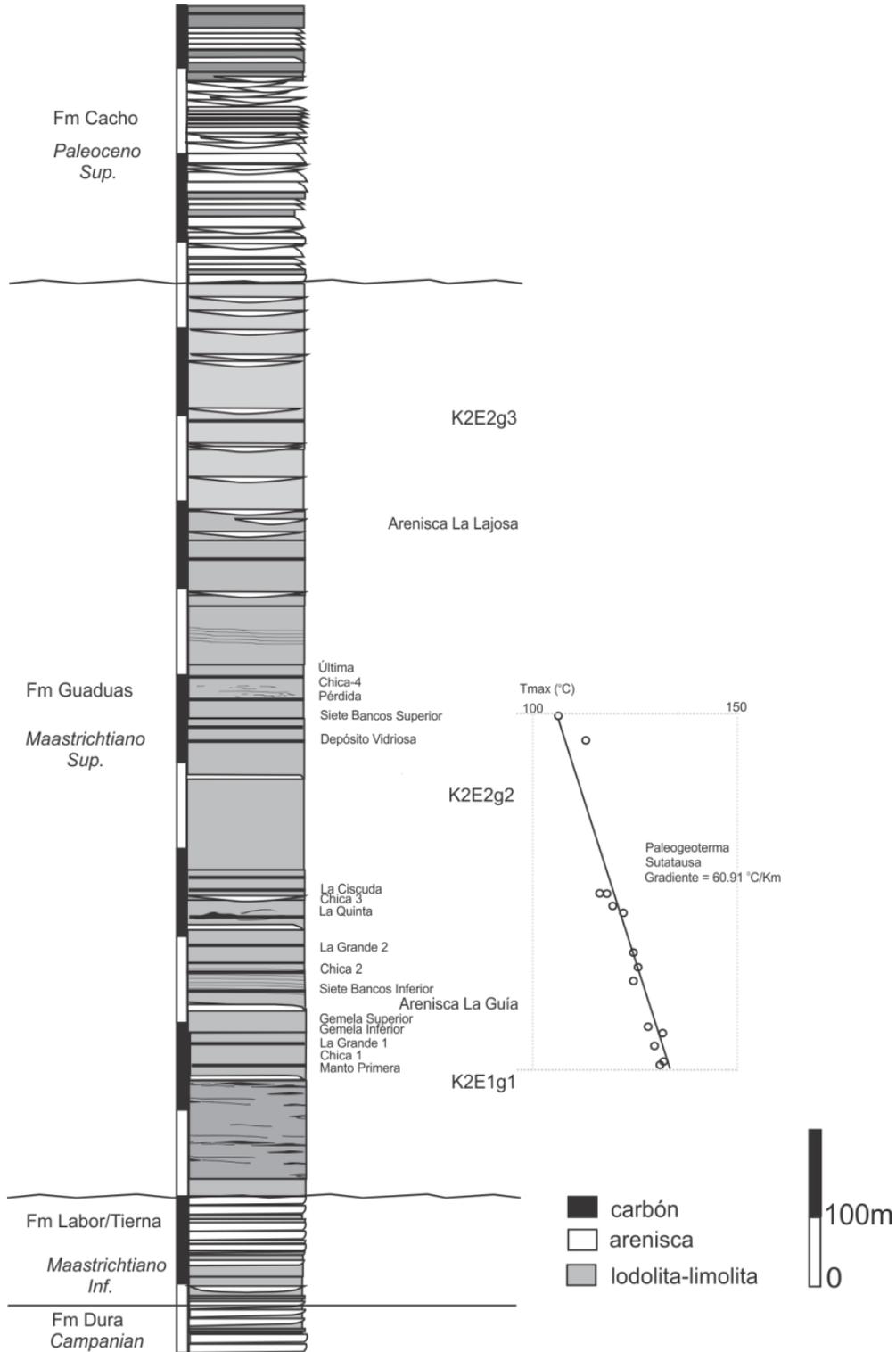
$$T_{\text{máx}} (\text{°C}) = [\ln(Ro)+1.68]/0.0124 \quad \text{Eq.1}$$

[Baker & Pawlewicz \(1994\)](#), determinaron esta ecuación a partir del Tmax estimado de inclusiones fluidas re-equilibradas y contrastado con los datos de Ro obtenidos para las mismas rocas. En el sinclinal Ch-L los pseudopozos a partir de los cuales se establecieron los Tmax, están en los sectores de sur a norte, Sutatausa, Guachetá y Samacá.

1.4.1 Sector Sutatausa (sur del sinclinal Ch-L)

En el sector de Sutatausa, se presenta la mejor exposición de la Formación Guaduas en el sinclinal Ch-L y en general de la Cordillera Oriental de Colombia, alcanza 1100 m de espesor, descrita por [Sarmiento, 1992](#); las profundidades estratigráficas de los mantos, fueron ajustadas a la columna estratigráfica levantada por [Sarmiento, 1992](#), en total se tomaron 17 muestras en 13 mantos de carbón (figura 8), 6 en el miembro inferior (K2E1g1) y 7 en el miembro medio (K2E1g2), colectadas en frentes de minas activos, 4 mantos fueron muestreados en minas diferentes, mantos La Grande 1, Gemela Inferior, Gemela Superior, y La Ciscuda, en los cuales los valores de Ro del mismo manto para las dos minas presentaron diferencias iguales o menores a 0.02 %, valor que está dentro del límite de repetibilidad de este ensayo, indicando que para este sector los mantos presentan uniformidad en sus propiedades.

FIGURA 8. Columna estratigráfica generalizada de la Formación Guaduas, sector Sutatausa, sinclinal Ch-L.



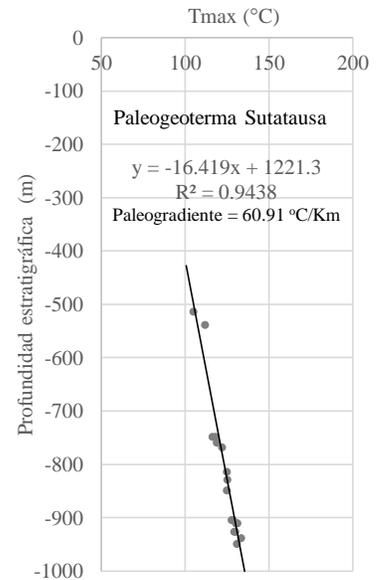
En el sector de Sutatausa están los valores más bajos de R_o para el sinclinal Ch-L, con una media de 0.89 %, y una desviación estándar de 0.11; las temperaturas de carbonificación (T_{max}) obtenidas a partir de R_o , mediante Eq.1, muestran valores entre 131.32 °C en el manto inferior de la secuencia levantada (Manto Primera) y 105.44 °C en el manto superior (Siete Bancos Superior); el gradiente paleogeotermal para toda la sección es de 60.91 °C/Km, calculado con base en la regresión lineal (figura 8).

El Pozo Sutatausa 1, alcanzó 399.7 m de profundidad, atravesando 6 mantos superiores del miembro medio (K2E1g2) de la Formación (Rincón et al., 2012). Los datos de R_o suministran información del T_{max} , pero son muy pocos para determinar un gradiente paleogeotérmico (figura 9).

FIGURA 9. Paleogeoterma Sutatausa, pseudopozo Sutatausa (datos del proyecto) y pozo Sutatausa 1 (datos de Rincón et al., 2012).

MINA	Manto de Carbón	Profundidad	R_o	T_{max} °C
LA CONEJERA	SIETE BANCOS SUPERIOR	-515	0.69	105.44
EL CARDON	DEPOSITO	-540	0.75	112.18
ALTO LA CISCUDA	LA CISCUDA	-750	0.81	118.49
LA VEGA	LA CISCUDA	-750	0.79	116.68
ALTO VETA CHICA	CHICA 3	-761	0.82	119.38
ESPERANZA	LA QUINTA	-770	0.85	122.28
LA CHISGUA	LA GRANDE 2	-815	0.88	125.17
LA CHISGUA	CHICA 2	-830	0.89	125.72
LA CHISGUA	SIETE BANCOS INFERIOR	-850	0.88	125.17
	ARENISCA LA GUÍA	-885		
EL DIAMANTE	GEMELA SUPERIOR	-906	0.91	127.97
EL LAUREL 2	GEMELA SUPERIOR	-906	0.92	129.11
EL LAUREL 3	GEMELA INFERIOR	-912	0.95	131.60
EL DIAMANTE	GEMELA INFERIOR	-912	0.94	130.49
SAN FRANCISCO	LA GRANDE 1	-928	0.94	130.32
EL ELÉCTRICO	LA GRANDE 1	-928	0.93	129.63
EL LUCERO	CHICA 1	-940	0.98	133.85
EL LAUREL 1	MANTO PRIMERA	-950	0.95	131.43

Pozo	Manto de Carbón	Profundidad	R_o	T_{max} °C
Sutatausa 1	ULTIMA	-154.06	0.50	79.58
	CHICA-4	-174.40	0.53	84.28
	PERDIDA	-178.78	---	---
	SIETE BANCOS SUPERIOR	-185.80	0.55	87.27
	CHICA-3 (DEPÓSITO)	-192.55	0.61	95.62
	VIDRIOSAS	-233.40	0.54	85.79



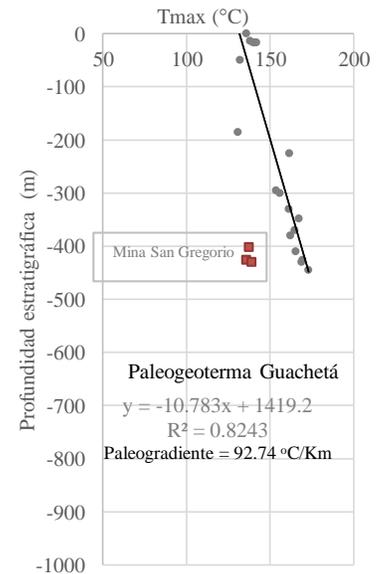
1.4.2 Sector Guachetá (centro del sinclinal Ch-L)

El sector de Guachetá está representado por un pseudopozo realizado a partir del levantamiento estratigráfico en el área, con 18 mantos de carbón, 6 mantos en el miembro inferior (K2E1g1) y 12 mantos en el miembro medio (K2E1g2), los mantos Tesorito y Tesoro fueron muestreados en dos minas, dando resultados diferentes en Ro, lo que revela la variación en rango para un mismo manto hacia el norte del sinclinal Ch-L, teniéndose los resultados más altos de Ro en la mina Las Cuartas 7 Km al nororiente de la mina San Gregorio. En el caso del manto Tesorito los resultados de Ro, pasaron 1.01 % (mina San Gregorio) a 1.53 % (mina Las Cuartas); y en el manto Tesoro, la variación fue de 1.05 % a 1.52 %. Las Tmax en este sector son más altas con respecto a Sutatausa y están en el intervalo entre 136.05 °C y 173.13 °C, en una profundidad de 445 m, para un gradiente paleogeotérmico calculado con base en la regresión de 92.74 °C/Km (figura 10).

FIGURA 10. Paleogeoterma Guachetá, pseudopozo Guachetá (datos del proyecto).

MINA	Manto de Carbón	Profundidad	Ro	Tmax °C
GÉMINIS 2	SIETE BANCOS	0	1.01	136.05
GÉMINIS 2	SUNCHO CISQUERA	-14	1.03	138.02
GÉMINIS 1	CISQUERA NIVEL 180	-17	1.07	141.09
SAN GREGORIO	CISQUERA (NIVEL 3)	-17	1.08	141.77
GÉMINIS 2	CISQUERA NIVEL 80	-17	1.06	140.03
BORINQUÉN	VETA GRANDE	-50	0.96	132.02
BORINQUÉN	LA PERDIDA (MANTO 2)	-185	0.94	130.75
ROBLE 3	BOCATOMA NIVEL 220	-225	1.39	161.75
TAURO	PIEDRO	-295	1.25	153.54
TAURO	BOLAS	-300	1.29	156.02
TAURO	CONSUELO SUPERIOR	-330	1.38	161.22
TAURO	CONSUELO	-348	1.48	167.32
	ARENISCA LA GUÍA	-368		
TAURO	GEMELA	-370	1.44	164.72
TAURO	PLANTA DE SODA	-380	1.40	162.39
LAS CUARTAS	MILAGROS	-410	1.45	165.50
LAS CUARTAS	TESORITO	-426	1.53	169.57
LAS CUARTAS	TESORO	-430	1.52	169.04
LAS CUARTAS	CISQUERA INFERIOR	-445	1.60	173.13

MINA	Manto de Carbón	Profundidad	Ro	Tmax °C
SAN GREGORIO	LAS CUARTAS	-402	1.03	137.48
SAN GREGORIO	TESORITO	-426	1.01	135.89
SAN GREGORIO	TESORO	-430	1.05	139.11



Nota: En la gráfica los símbolos en color rojo, corresponden a valores de Ro de mantos de la Mina San Gregorio, que no fueron tenidos en cuenta para la regresión lineal de la Paleogeoterma, pero que sirven para mostrar la desviación en los valores de Ro para un mismo manto.

1.4.3 Sector Samacá (norte del sinclinal Ch-L)

El sector de Samacá, se encuentra ubicado en el cierre del sinclinal Ch-L, siendo el más afectado por plegamientos y fallas de tipo inverso y transversal. En este sector se levantó un pseudopozo con 6 mantos, 4 en el miembro inferior (K2E1g1) y 2 en el miembro medio (K2E1g2), adicional se tomaron muestras de 6 mantos en Ráquira. En Samacá la mayoría de los mantos presentan subdivisión (*split*), es el caso del manto Consuelo, en Superior e Intermedio.

El manto La Tercera fue muestreado en puntos diferentes, presentando variación de 0.85 % en R_o en la parte inferior de un sinclinal a 0.89 % en la parte superior, lo que muestra como la tectónica afecta estos valores a corta distancia, menor a 200 m.

Las T_{max} en este sector están en el intervalo entre 129.46 °C y 158.78 °C, en una profundidad de 425 m, para un gradiente paleogeotérmico calculado con base en la regresión de 92.37 °C/Km, presentando valores de T_{max} más altos en la Mina La Manguita, con respecto a la mina la Esperanza, y con respecto a las minas ubicadas en Ráquira, evidencias de variaciones a corta distancia en R_o y por ende en T_{max} , en donde el gradiente paleogeotérmico para Ráquira calculado fue de 58.36 °C/Km (figura 11).

Estudios anteriores en Samacá realizados por [Pedraza & Mariño, 2016](#), muestran resultados de paleogeotermas de un pozo perforado en este sector a una profundidad de 310 m, con el análisis de 11 muestras de carbón con R_o entre 0.94 y 1.26 %, datos de la Agencia Nacional de Hidrocarburos. El cálculo del gradiente paleogeotermal calculado a partir de la regresión lineal de los datos presentados por [Pedraza & Mariño, 2016](#), en este estudio dan un valor de 120 °C/Km, que confirma el incremento de los gradientes paleogeotermales hacia norte del sinclinal Ch-L.

FIGURA 11. Paleogeotermas de Samacá (a) y Ráquira (b), pseudopozo Samacá y minas Ráquira (datos del proyecto), pozos Ráquira 2 y Samacá 1 (datos de Rincón et al., 2013).

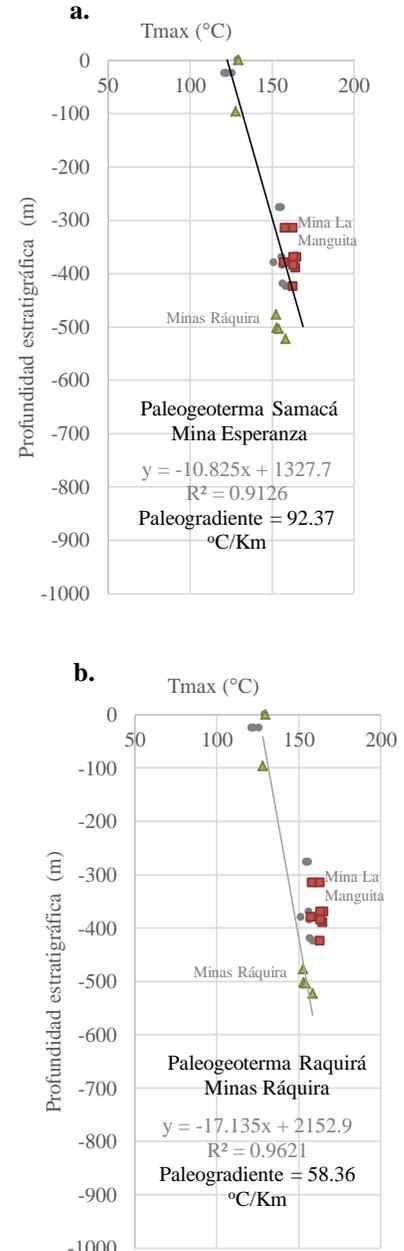
MINA	Manto de Carbón	Profundidad	Ro	Tmax °C
MINA SAN CAYETANO	LA GRANDE	0.0	0.93	129.46
MINA TINTOQUE 1	LA TERCERA (INFERIOR SINCLINAL)	-25.0	0.85	122.57
MINA LA PEÑA		-25.0	0.84	121.33
MINA TINTOQUE 1	LA TERCERA (SUPERIOR SINCLINAL)	-25.0	0.89	126.00
	ARENISCA LA GUÍA	-255.0		
MINA ESPERANZA 1	PERDIDA INFERIOR	-277.0	1.29	156.02
MINA ESPERANZA 1	PERDIDA SUPERIOR (K)	-277.0	1.27	154.76
MINA ESPERANZA 1	RUBÍ	-370.0	1.29	156.21
MINA ESPERANZA 1	PIEDRO INFERIOR	-380.0	1.22	151.52
MINA ESPERANZA 1	PIEDRO MEDIO	-385.0	1.30	156.52
MINA ESPERANZA 1	CONSUELO INTERMEDIO	-420.0	1.31	157.01
MINA ESPERANZA 1	CONSUELO SUPERIOR	-425.0	1.34	158.78

MINA	Manto de Carbón	Profundidad	Ro	Tmax °C
MINA SAN MIGUEL	BOCATOMA	-315.0	1.41	163.19
MINA LA MANGUITA	BOCATOMA	-315.0	1.33	158.30
MINA LA MANGUITA	RUBÍ INFERIOR	-370.0	1.45	165.28
MINA LA MANGUITA	RUBÍ SUPERIOR	-370.0	1.41	163.31
MINA LA MANGUITA	PIEDRO INFERIOR	-380.0	1.32	157.69
MINA LA MANGUITA	PIEDRO MEDIO	-385.0	1.41	163.31
MINA LA MANGUITA	PIEDRO SUPERIOR	-390.0	1.44	164.78
MINA LA MANGUITA	CONSUELO SUPERIOR	-425.0	1.41	163.14

MINAS RÁQUIRA	Manto de Carbón	Profundidad	Ro	Tmax °C
MINA SIETE BANCOS	SIETE BANCOS	0.0	0.93	129.63
MINA CARBODIAMANTE	LA LIGADA	-97.0	0.91	128.06
		ARENISCA LA GUÍA		
MINA SAN MIGUEL-GRILAN	GEMELA SUPERIOR	-477.0	1.24	152.70
MINA LOS ENCANTOS	TESORO	-502.0	1.25	153.22
MINA LOS ENCANTOS	TESORITO	-504.0	1.27	154.44
MINA LOS ENCANTOS	CISCUA (CISQUERA)	-523.0	1.33	158.54

POZO	Manto de Carbón	Profundidad	Ro	Tmax °C
Ráquira 2	VIDRIOSA	-97.68	-	-
	SIETE BANCOS	-126.40	0.99	134.67
	PIEDRO 2	-140.50	0.93	129.63
	CISQUERA 2	-171.00	1.06	140.18

POZO	Manto de Carbón	Profundidad	Ro	Tmax °C
Samacá 1	CHICA 2	-102.30	0.80	117.49
	CHICA 1	-104.75	0.73	110.10
	SIETE BANCOS	-110.80	0.78	115.45
	LA GRANDE	-144.50	0.95	131.35
	LA TERCERA	-154.45	0.92	128.76
	LA LIMPIA	-175.40	0.76	113.35
	LA LIGADA	-194.90	0.94	130.49



Nota: En la gráfica los símbolos en color rojo, corresponden a valores de Ro de mantos de la Mina La Manguita, y los símbolos en color verde, son valores de Ro de mantos de minas en Ráquira, que no fueron tenidos en cuenta para la regresión lineal de la Paleogeoterma, pero que sirven para mostrar la desviación en los valores de Ro para un mismo manto.

1.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Bray, Green, & Duddy (1992) relacionan que la forma de los perfiles de paleotemperatura proveen claves acerca de los mecanismos de calentamiento; calentamiento causado solo por enterramiento produce un más o menos perfil de paleotemperatura lineal con un gradiente similar al perfil de temperatura actual; de otra parte en secciones donde el calentamiento fue causado por enterramiento y flujos de calor elevado, puede producirse un más o menos perfil de paleotemperatura lineal pero con un mayor gradiente paleogeotermal que el actual. Calentamiento causado por el paso de fluidos pueden producir perfiles de paleotemperaturas no lineales, y adicional por intrusiones ígneas menores pueden generar anomalías locales, que pueden ser más amplias en el caso de que la circulación de fluidos calientes se presente a una escala regional (Green, Duddy, & Bray, 1995; Mariño, Marshak, & Mastalerz, 2015).

En el sector norte, Samacá, se realizó la correlación del perfil de paleotemperatura obtenido en el pseudopozo, con el gradiente actual calculado con datos publicados en Alfaro et al., 2009, obteniéndose un gradiente paleogeotérmico de 92.37 °C/Km, notoriamente más alto que el gradiente geotérmico actual de 52.24 °C/Km, revelando que la carbonificación en el sinclinal Ch-L fue causada por enterramiento y flujos de calentamiento, con base en lo planteado por Bray et al., 1992 (figura 12).

Para regiones donde el las geotermas son controladas notoriamente por el enterramiento, la máxima profundidad al tiempo de la carbonificación puede ser calculada, específicamente la sección removida (*overburden*) con la siguiente ecuación planteada por Bray et al., 1992.

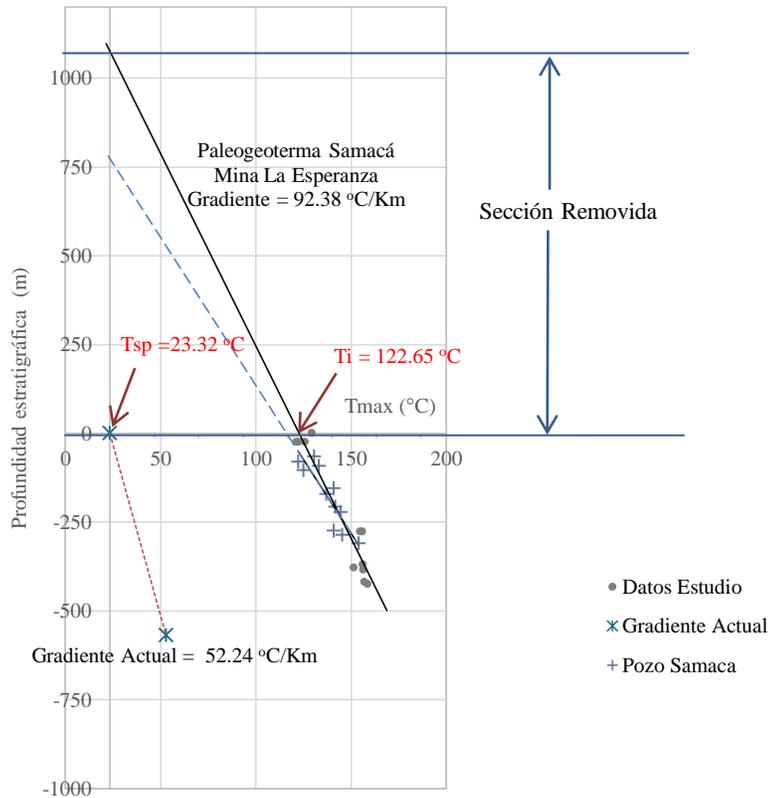
$$Z_n = (T_i - T_{sp}) / (dT/dz)_p \quad \text{Eq. 2}$$

Dónde: T_i = Temperatura a la superficie presente, T_{sp} = Temperatura a la paleosuperficie, y $(dT/dz)_p$ = Gradiente paleotermal.

Con los datos del pseudopozo de Samacá y los valores geotérmicos actuales, se tiene que $T_i = 122.65$ °C, calculado a partir de la intersección del gradiente de paleotemperatura con la superficie actual, $T_{sp} = 23.32$ °C, temperatura del gradiente geotermal actual a la superficie y $(dT/dz)_p =$

92.38 °C/Km. El cálculo de la sección removida es de 1075 m para el norte del sinclinal Ch-L. Figura 12.

FIGURA 12. Perfiles de paleotemperatura (datos del proyecto) y relación con el gradiente geotérmico actual (Alfaro et al., 2009)

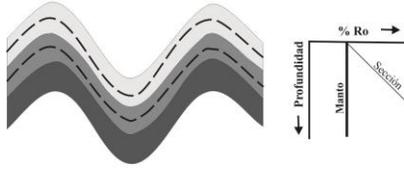


El grado de diagénesis o carbonificación que un carbón ha experimentado por enterramiento y tectónica determina el rango, la actividad tectónica que resulta de largos períodos de compresión puede incrementarlo (Thomas, 2013). La distribución areal del rango del carbón, mapas de iso-reflectancias y de contornos de materia volátil, los tiempos (*timing*) relativos de carbonificación y eventos tectónicos y la comparación con los gradientes de rango son herramientas fundamentales para establecer los patrones de carbonificación (Pearson & Grieve, 1985).

Los principios involucrados en la determinación de la edad relativa de carbonificación con respecto a los eventos de deformación, fueron delineados por Teichmuller and Teichmiller, 1966 en Pearson & Grieve, 1985 (figura 13).

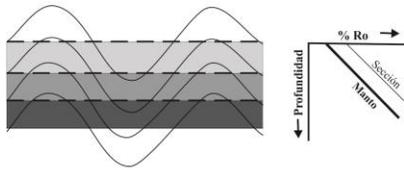
FIGURA 13. Tiempos de carbonificación, modificado de Teichmuller and Teichmuller, 1966 en Pearson & Grieve, 1985.

a. Carbonificación pre-plegamiento



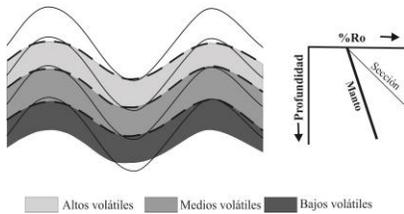
a. Carbonificación pre-plegamiento. En este caso las líneas de iso-Ro en el mapa son paralelas a la estratificación de las capas. La Ro de un manto individual tiene el mismo valor independiente de la profundidad, mientras el rango incrementa con la profundidad (gradiente paleogeotermal).

b. Carbonificación pos-plegamiento



b. Carbonificación pos-plegamiento. En este caso las líneas de iso-Ro en el mapa atraviesan la estratificación previamente plegada. La Ro de los mantos individuales incrementa paralelo al gradiente paleogeotérmico.

c. Carbonificación pre-plegamiento y pos-plegamiento



c. Carbonificación sin-tectónica (algo de pre-plegamiento y pos-plegamiento). Las líneas de iso-Ro tienen la misma dirección que la estratificación pero con menor ángulo. La Ro de un manto individual incrementa con la profundidad, pero con menor pendiente que el gradiente paleogeotermal.

Altos volátiles Medios volátiles Bajos volátiles

La determinación del tiempo (*timing*) de carbonificación con respecto al fallamiento sigue un similar razonamiento que con el plegamiento, en el caso que la carbonificación fue pre-fallamiento, saltos de valores de Ro pueden ocurrir a través de las fallas normales y una repetición de valores a través de fallas inversas. En el caso de carbonificación pos-fallamiento, las líneas de iso-Ro toman lugar a través de las fallas, sin presentar quiebres a lo largo de los planos de falla.

Carbonificación pre-plegamiento y pre-fallamiento es claro en el sinclinal Ch-L, donde las líneas de iso-Ro, muestran similar dirección que los planos de estratificación, y el fallamiento, en especial en el norte del sinclinal, sector de Samacá, afecta las líneas de isorefectancia. Sin embargo los mantos de carbón varían lateralmente sus valores de Ro, esto ha sido confirmado en Guachetá, donde los mantos Tesorito y Tesoro cambian de valores de 1.01 % y 1.05 % respectivamente a valores de 1.53 % y 1.52 %, en una distancia de 10 Km. Por lo anterior al variar los valores de Ro varía el rango del carbón, y las demás propiedades relacionadas como Materia Volátil.

Adicional a la variación en el rango de los mantos lateralmente, también varían el R_o con la profundidad, evidencia de carbonificación sin-tectónica, durante periodos de plegamiento y fallamiento, caso manto La Tercera, en el sector de Samacá, con valores de R_o 0.85 % a 0.89 %, en la parte superior e inferior de un sinclinal respectivamente, en una distancia menor a 10 m. Esto explica porque los valores de las perforaciones presentaron para la mayoría de los mantos valores más bajos en R_o , en relación con los valores de R_o obtenido de las muestras colectadas en las minas para los mismos mantos.

2. CAPITULO 2: FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS EN EL SINCLINAL CHECUA – LENGUAZAQUE Y SU RELACIÓN CON EL RANGO

2.1 INTRODUCCIÓN

En términos generales hay tres tipos de carbones diferenciados por rango, rango bajo (lignitos y sub-bituminosos), rango medio (bituminosos) y rango alto (antracíticos). Los carbones bituminosos van desde bituminosos C (altos volátiles) a bituminosos A (bajos volátiles), y son llamados así porque cuando son sometidos a un aumento de temperatura destilan bitumen en un intervalo entre 300 y 550 °C, que corresponde con la fase plástica, determinada a partir del ensayo de fluidez (Ryan et al., 1998).

El desarrollo de la fase plástica en los carbones bituminosos comienza alrededor de los 400 °C dependiendo del rango del carbón, a mayor rango, mayor temperatura de inicio de la fase plástica (Ryan et al., 1998); las reacciones de descomposición (despolimerización) generan fluidez, en el cual según Neavel (1976) y Marsh & Neavel (1980), en Crelling (2008), los puentes de enlace entre las pequeñas unidades aromáticas se rompen y generan desprendimiento de volátiles, en especial de hidrógeno, los cuales según varios autores (Gayo, García, & Diez, 2016; Duffy, Mahoney, & Steel, 2010; Yoshida, Iino, Takanohashi, & Katoh, 2000; Crelling, 2008) alcanzan máximos valores, y forman una masa viscosa e hinchable, llamada metaplasto, termo bitumen o alquitrán primario. Con el incremento de la temperatura las reacciones de condensación aromática y de ordenamiento estructural son dominantes, disminuyendo la fluidez y resolidificando la masa en un material de carbono grafitilizable poroso (semicoque) a una temperatura cercana a los 500 °C. Calentamiento por encima de esta temperatura causa desgasificación secundaria, con la liberación de hidrógeno, contracción del semicoque y formación de coque.

La fluidez es una de las tres medidas primarias de la reología del carbón, las otros dos son el índice de hinchamiento y la dilatometría. La fluidez de un carbón es dependiente del rango y del contenido de macerales reactivos. La correlación de la máxima fluidez versus reactivos es aproximadamente lineal para carbones de similar rango. Para carbones bituminosos medios volátiles hay un umbral de contenido de macerales reactivos bajo el cual el carbón no tiene fluidez (aprox. 50%). En los altos volátiles la fluidez depende en baja medida de los contenidos de reactivos. (Ryan et al., 1998).

Existen diversos métodos para medir la fluidez (termo plasticidad). 1) El Plastómetro *Gieseler*, utilizado en esta investigación, ampliamente reconocido que mide la velocidad de rotación de un aspa inmersa en el carbón a un torque constante en el intervalo de temperatura entre 300 y 550 °C, con el incremento de la temperatura el aspa comienza a rotar, alcanzando un máximo y finalmente parando, las etapas son caracterizadas por temperaturas de ablandamiento, fluidez máxima y solidificación (Gayo et al., 2016). 2) El Plastómetro *Brabender*, que mide el cambio en el torque sobre una velocidad constante de rotación del aspa durante el calentamiento, inverso al Plastómetro *Gieseler*. 3) Análisis de termo resonancia magnética protón por Sakurovs, Lynch, & Barton (1993) que mide la movilidad de los hidrógenos alifáticos y aromáticos en la etapa termoplástica. (Yoshida et al., 2000).

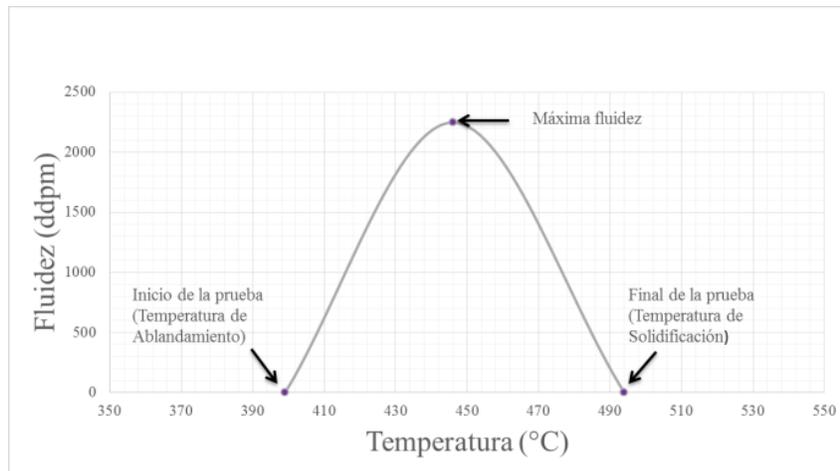
La fluidez y el rango de temperatura de la fluidez son importantes características para la manufactura del coque (Thomas, 2013), provee información de una serie de procesos: 1) Generación del componente plástico (fluido), componente móvil que es suficiente para moverse a través de la mezcla de fragmentos plásticos y sólidos. 2) El rango de temperatura sobre el cual el carbón tiene un comportamiento plástico. 3) La fluidez máxima o mínima viscosidad obtenida. La fluidez no permanece a altas temperaturas, porque el bitumen plástico pierde hidrógeno y se solidifica, cementando los granos inertes de la muestra (Kumar, P., et al, 2008). La relación entre los datos petrográficos y la fluidez, determinan el rol de cada carbón unitario en la mezcla, e influencia la calidad del coque, en términos de resistencia mecánica y reactividad con CO₂ (Díez et al., 2002).

2.2 METODOLOGÍA Y FUENTE DE DATOS

La medida de la fluidez se realizó en esta investigación con el Plastómetro *Gieseler* (ASTM D2639, 2013), equipo en el cual una muestra compactada de 5 g de carbón, a un tamaño de partícula menor a 425 µm (malla N°. 40), es calentada con incrementos de 3 °C/min, en un intervalo entre 300 y 550 °C. La medida del valor de la fluidez se realiza con un aspa que se inserta en la muestra y cuando el carbón comienza su etapa de fluidez, el aspa comienza a rotar, haciéndolo más rápido en la medida que el carbón comienza a ser más fluido, al final de la etapa de fluidez el carbón se endurece y el aspa para de rotar. La velocidad de rotación es medida en divisiones del dial por minuto (ddpm). Hay 100 divisiones por una revolución, por lo tanto una fluidez de 100 ddpm

corresponde a una revolución por minuto del aspa. La temperatura de máxima se registra cuando el carbón alcanza el valor de máxima fluidez (ddpm), y el rango de fluidez corresponde a la diferencia entre las temperaturas de inicio de la fluidez y la temperatura de solidificación (figura 14).

FIGURA 14. Etapas en el ensayo de fluidez



Los datos primarios fueron obtenidos de las 64 muestras colectadas en frentes de explotación de minas activas, a partir de las cuales se realizaron los ensayos de fluidez, junto con los de reflectancia media aleatoria de la vitrinita (R_o), composición maceral, química orgánica y ensayos de caracterización están relacionados en el Capítulo 1, tabla 2.

Las muestras colectadas fueron empacadas en doble bolsa y con sello hermético, a fin de disminuir afectación de pérdidas de humedad, y el ensayo de fluidez fue el primero en realizarse, en un tiempo menor a 1 semana después de su extracción en la mina, esto con el fin de disminuir el efecto de la oxidación sobre la reducción de la fluidez en los carbones (Smędowski & Piechaczek, 2016; Kus & Misz-Kennan, 2017).

En los estudios relacionados de caracterización de los carbones Colombianos (Hernández et al., 1985, MINERCOL - INGEOMINAS, 2004) la fluidez no fue un parámetro analizado, sin embargo en los estudios más recientes de Rincón et al. (2012) y Rincón et al. (2013) la fluidez fue analizada en 68 de las 96 muestras colectadas, 59 en frentes de explotación de minas activas y 9 muestras de pozo.

2.3 RESULTADOS - FLUIDEZ DE LOS CARBONES EN RELACIÓN AL RANGO

En el sinclinal Ch-L se presentan carbones desde Bituminosos C (Bituminoso Altos Volátiles) a Bituminosos A (Bituminosos Bajos Volátiles), en un intervalo de Ro entre 0.79 % y 1.60 %. Las 64 muestras analizadas presentaron fluidez, en concordancia con el carácter bituminoso de todos los carbones, con valores de fluidez desde 1 ddpm hasta 44662 ddpm. Tabla 6 y anexo 7.

TABLA 6. Valores de Ro y Fluidez de los carbones del sinclinal Ch-L. Fuente de datos primario.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Reflectancia Media Aleatoria de la Vitrinita (Ro), %	64	0.69	1.60	1.14	0.24
Fluidez Máxima, ddpm	64	1	44662	6833	10377.52
Log ₁₀ Fluidez Máxima en ddpm	64	-	4.65	2.99	1.16
Temperatura de máxima fluidez, °C	64	-	471	445	57.70
Temperatura de ablandamiento, °C	64	-	443	391	53.50
Temperatura de Solidificación, °C	64	-	500	479	61.52
Rango de fluidez, °C	64	-	128	88	19.80

La regresión lineal del log₁₀ de la Máxima Fluidez (logMF) versus Reflectancia media aleatoria de la vitrinita (Ro) muestra que a medida que incrementa el rango disminuye la MF, el coeficiente de determinación (R²) está por encima de 0.74 con todos los datos primarios, pero aumenta a 0.81 cuando se analizan los datos con cenizas en base seca menores a 12 % (56 de 64 datos), y presenta unas residuales entre -1 y +1 para el cálculo del logMF a partir de Ro, con la ecuación obtenida de la regresión lineal (figura 15).

Como la Ro y la Materia Volátil en base seca libre de materia mineral (MVbslmm) son dependientes, el logMF también presenta una regresión lineal con MVbslmm, con un R² de 0.80 para los datos con valores de cenizas menores a 12 %, muy similar a lo presentado con Ro, sin embargo las residuales con la MVbslmm están entre -1.5 y +1.0, más altas que con Ro, por lo que para la elaboración de un modelo de predicción es más recomendable usar Ro (figura 16).

La integración de los datos primarios (64) y los datos secundarios (96) muestra una regresión cuadrática entre logMF y Ro con resultados consistentes, de un R² de 0.72 para todos los datos (figura 16), en ésta gráfica se observa que el logMF comienza a disminuir cuando Ro es menor a 0.6 %, carbones de transición hacia sub-bituminosos (bajo rango). Figura 17.

FIGURA 15. Regresiones entre logMF y Ro. **a.** Datos primarios, cenizas en base seca menor a 25 %. **b.** Datos primarios, cenizas en base seca menor a 12 %.

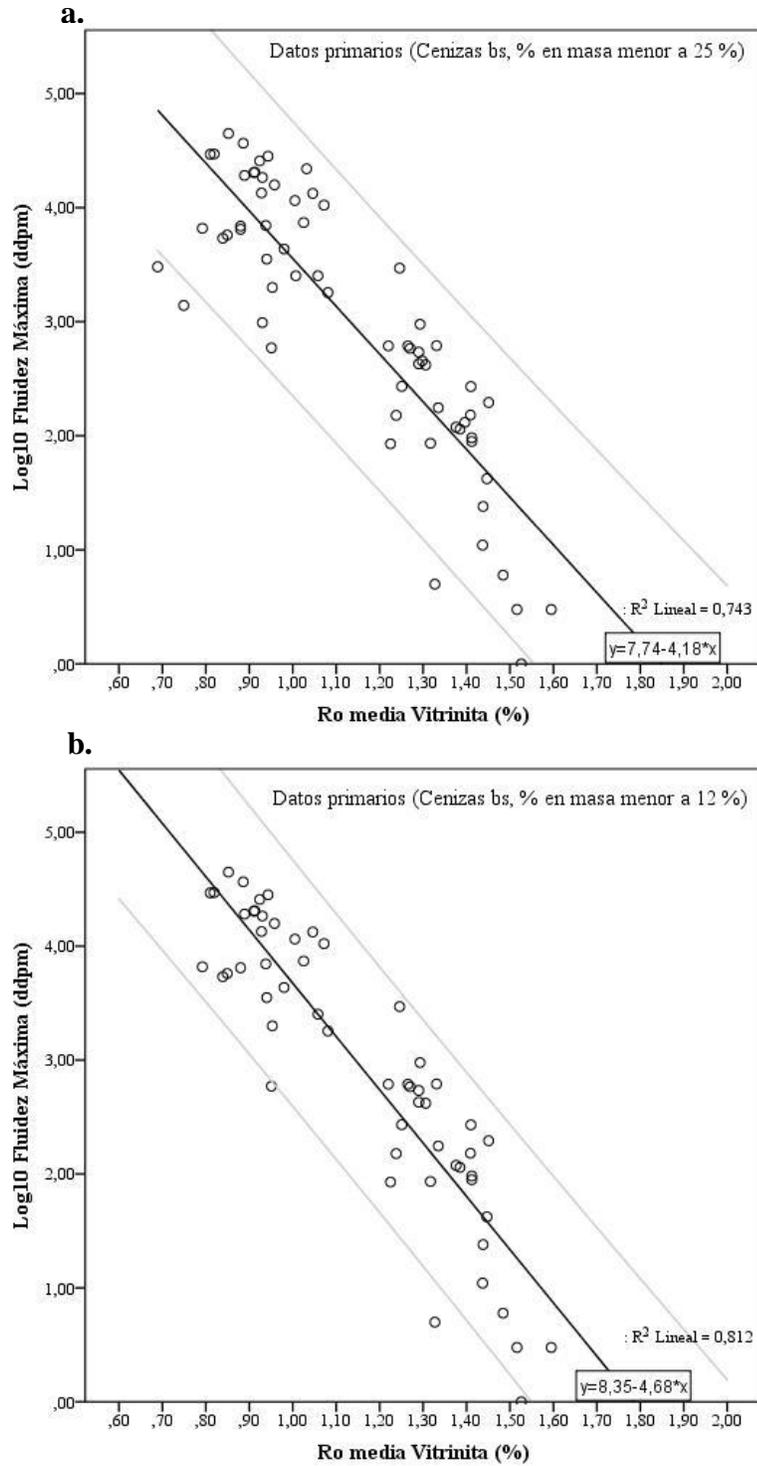


FIGURA 16. Regresiones entre logMF y MV. **a.** Datos primarios, cenizas en base seca menor a 25 %. **b.** Datos primarios, cenizas en base seca menor a 12 %.

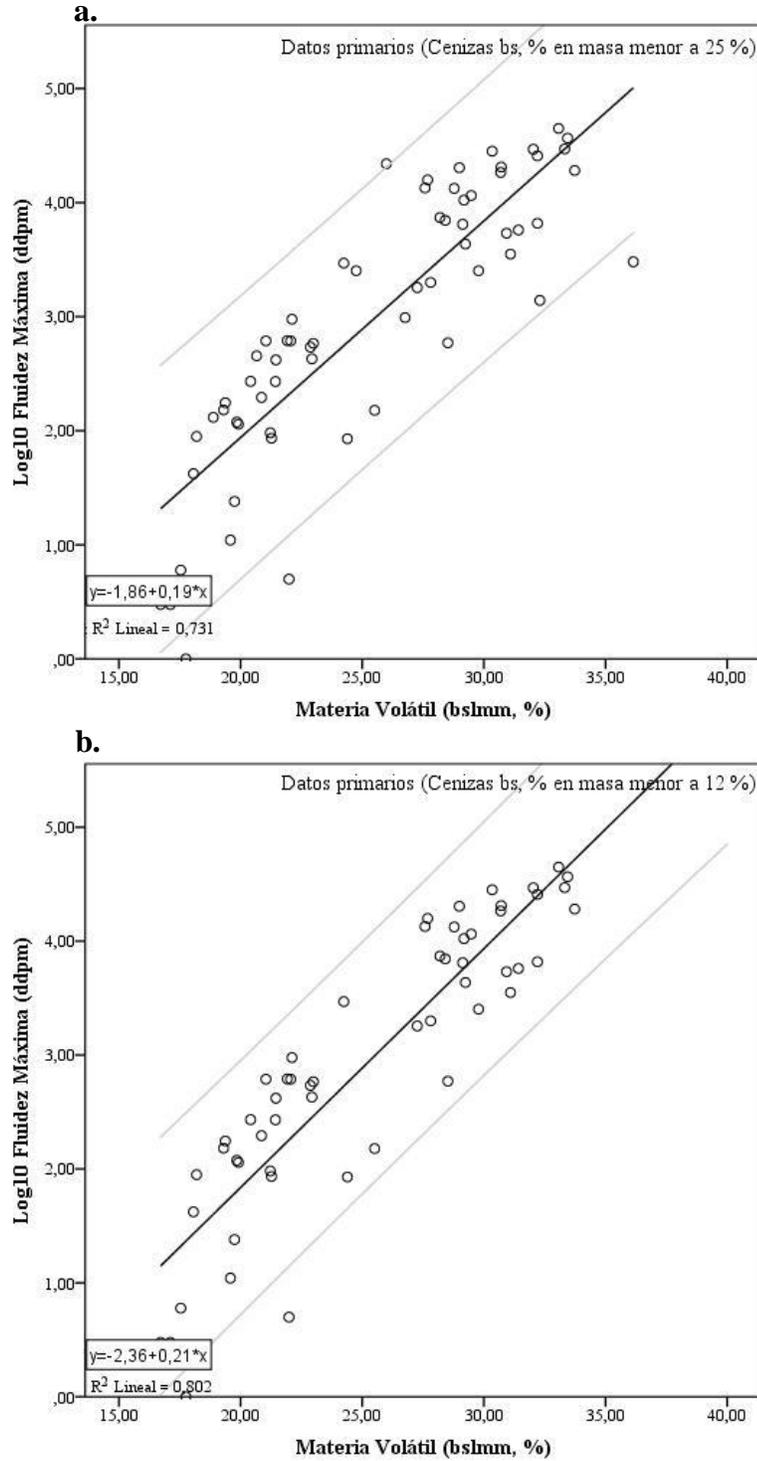
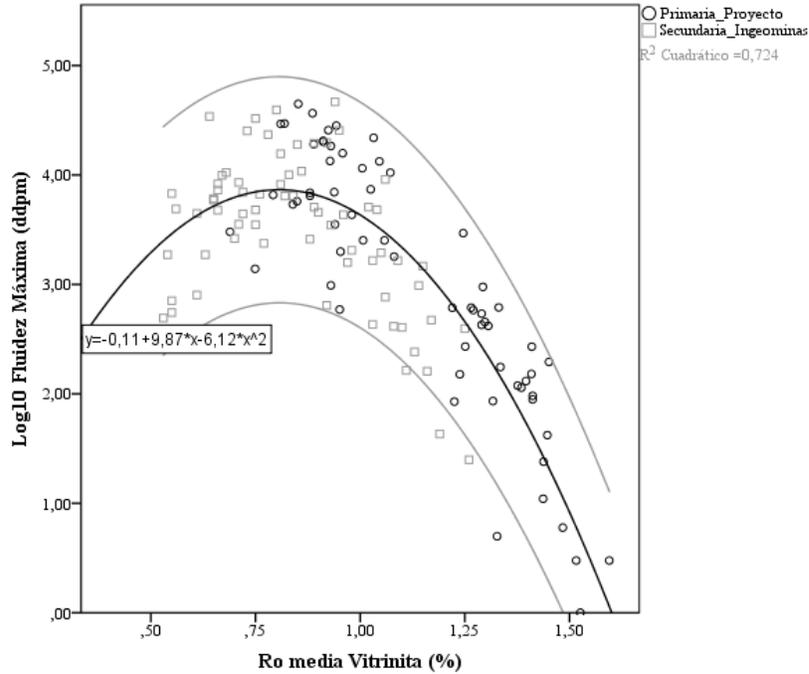
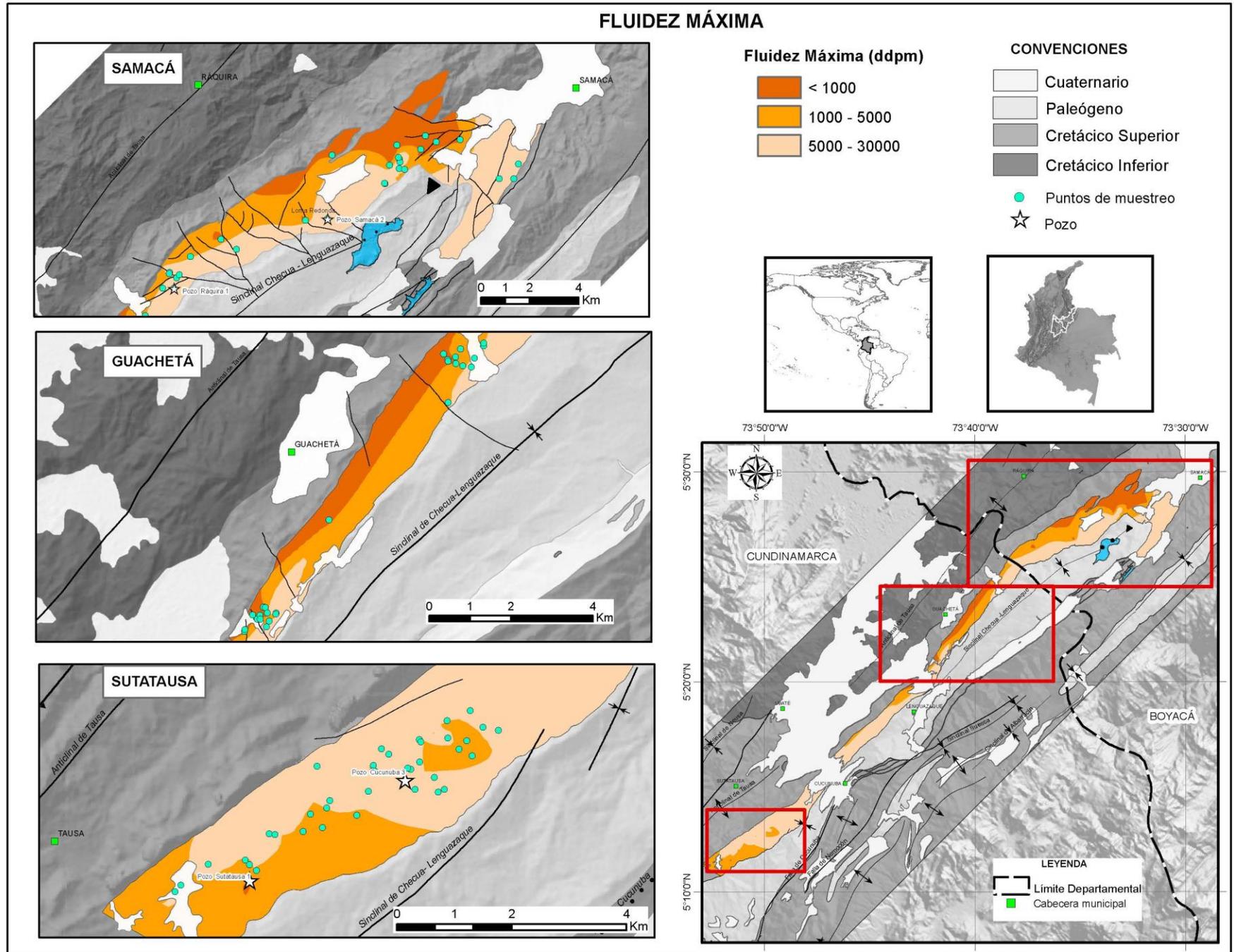


FIGURA 17. Regresiones entre logMF y MV. Datos primarios y secundarios tomados de Rincón et al., 2012, 2013



En los mapas de contornos de Fluidiz Máxima (MF) para el sinclinal Ch-L, se observa que la fluidiz disminuye de sur a norte, los carbones de mayor MF (> 30000 ddpm) están en Sutatausa al sur del sinclinal que corresponden a los de menor rango, Bituminosos C (Altos Volátiles); y los de menor MF (< 100 ddpm) están hacia el norte, en el sector de Samacá, Bituminosos A (Bajos Volátiles); y estratigráficamente se presenta la misma tendencia, una menor MF a mayor rango para los carbones del miembro inferior con respecto a los del miembro medio. (Figura 18).

FIGURA 18. Mapa de contornos para Máxima Fluididez, carbones del sinclinal Ch-L.



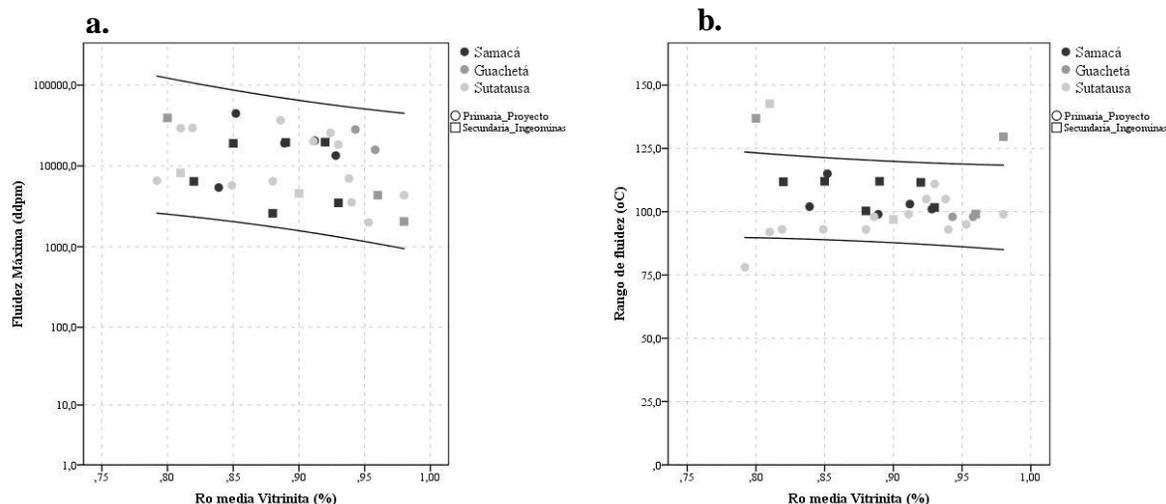
2.3.1 Fluidez de los carbones de rango medio – bajo, Bituminosos C

Los carbones Bituminosos C (Bituminosos Alto Volátiles) predominan en el sector de sur del sinclinal Ch-L (Sutatausa), del total de 20 muestras, 13 fueron de este sector. El análisis de datos se realizó incluyendo la fuente secundaria y los carbones con cenizas en base seca menores a 12 %. Los valores del logMF están en un intervalo desde 3.30 hasta 4.65, y la MF dentro de un intervalo de 95 % de confianza estaría entre 1000 y 100000 ddpm, estos valores de fluidez son inversamente proporcionales a Ro. El rango de fluidez esta entre 80 y 125 °C, con el 75 % de la muestra, y Temperaturas de Máxima Fluidez (TMF) entre 432 y 468 °C. Tabla 7 y figura 19.

TABLA 7. Valores de Fluidez de los carbones **Bituminosos C (Ro entre 0.6 y 1.0 %)** del sinclinal Ch-L.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Reflectancia Media Aleatoria de la Vitrinita (Ro), % en volumen	31	0.69	0.99	0.90	0.057
Fluidez Máxima, ddpm	31	1994	44662	15227	12102
Log ₁₀ Fluidez Máxima en ddpm	31	3.30	4.65	4.02	0.40
Temperatura de máxima fluidez, °C	31	432	446	438	3.44
Temperatura de ablandamiento, °C	20	367	392	381	4.91
Temperatura de Solidificación, °C	20	470	489	479	4.72
Rango de fluidez, °C	31	78	143	104	13.33

FIGURA 19. Correlación entre Máxima Fluidez, Rango de la Fluidez y Ro para los carbones Bituminosos C (Bituminosos Altos Volátiles), datos primarios y secundarios tomados de [Rincón et al., 2012, 2013](#) . **a.** Relación Fluidez Máxima y Ro. **b.** Relación Rango de Fluidez y Ro.



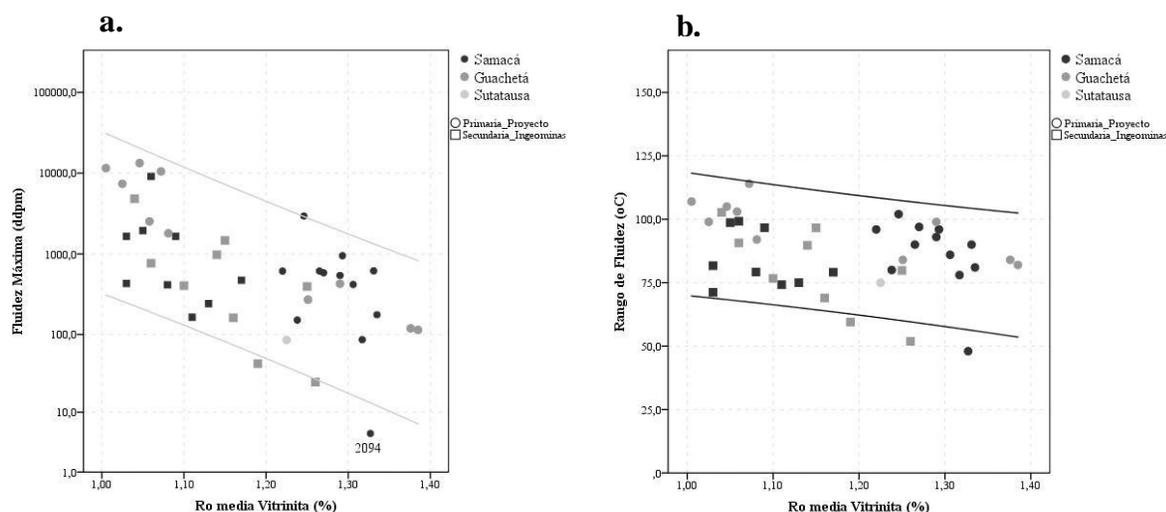
2.3.2 Fluidez de los carbones de rango medio – medio, Bituminosos B

Los carbones Bituminosos B (Bituminosos Medio Volátiles) predominan en el sector medio y norte del sinclinal Ch-L (Guachetá y Samacá). El análisis de datos incluyó la fuente primaria (22 muestras) y la secundaria (18 muestras). Los valores del logMF están en un intervalo desde 1 hasta 4, y la MF dentro de un intervalo de 90 % de confianza están entre 10 y 15000 ddpm y son inversamente proporcionales a Ro. El rango de fluidez está entre 50 y 120 °C, con el 75 % de la muestra, y Temperaturas de Máxima Fluidez (TMF) entre 483 y 500 °C. Tabla 8 y figura 20.

TABLA 8. Valores de Fluidez de los carbones **Bituminosos B (Ro entre 1.0 y 1.4 %)** del sinclinal Ch-L.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Reflectancia Media Aleatoria de la Vitrinita (Ro), % en volumen	40	1.01	1.39	1.18	0.12
Fluidez Máxima, ddpm	40	5	13324	2022	3413
Log ₁₀ Fluidez Máxima en ddpm	40	0.70	4.12	2.78	0.74
Temperatura de máxima fluidez, °C	40	444	469	458	6.60
Temperatura de ablandamiento, °C	22	379	435	401	14.56
Temperatura de Solidificación, °C	22	483	500	492	5.53
Rango de fluidez, °C	40	48	114	87	14.51

FIGURA 20. Correlación entre Máxima Fluidez, Rango de la Fluidez y Ro para los carbones Bituminosos B (Bituminosos Medios Volátiles), datos primarios y secundarios tomados de Rincón et al., 2012, 2013. **a.** Relación Fluidez Máxima y Ro. **b.** Relación Rango de Fluidez y Ro.



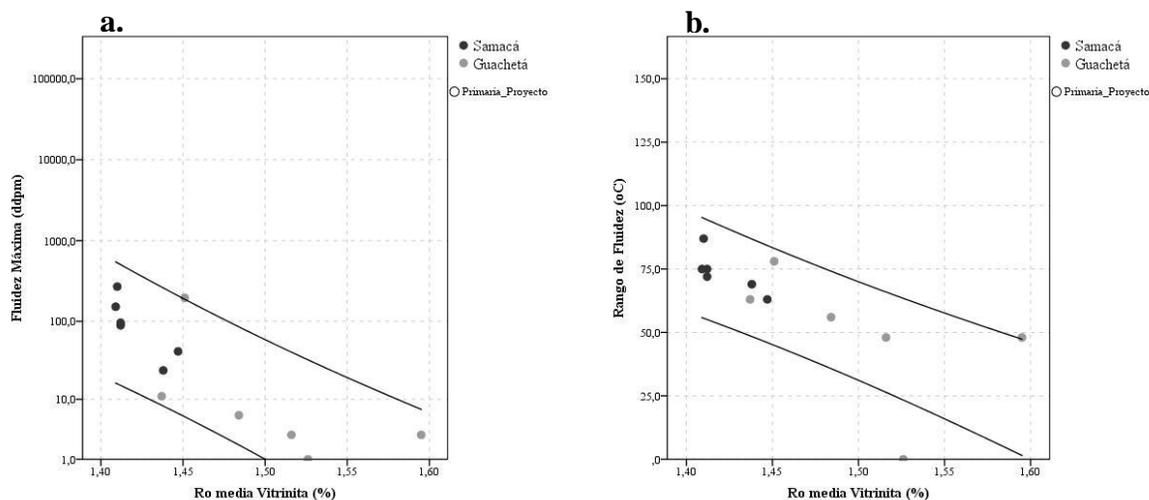
2.3.3 Fluidez de los carbones de rango medio – alto, Bituminosos A

Los carbones Bituminosos A (Bituminosos Altos Volátiles) son las más escasos, en el sector medio y norte del sinclinal Ch-L (Guachetá y Samacá). El análisis de datos solo incluyó la fuente primaria (12 muestras) porque la fuente secundaria no presentó carbones de éste rango. Los valores del logMF están menores 2.5, y la MF dentro de un intervalo de 90 % de confianza estaría menor a 300 ddpm y son inversamente proporcionales a Ro. El rango de fluidez esta hasta 95 °C, con el 90 % de la muestra, y Temperaturas de Máxima Fluidez (TMF) entre 483 y 500 °C. Tabla 9 y figura 21.

TABLA 9. Valores de Fluidez de los carbones **Bituminosos A (Ro entre 1.4 y 2.0 %)** del sinclinal Ch-L

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Reflectancia Media Aleatoria de la Vitrinita (Ro), % en volumen	11	1.41	1.60	1.46	0.06
Fluidez Máxima, ddpm	11	3.0	270	74	90.41
Log ₁₀ Fluidez Máxima en ddpm	11	0.48	2.43	1.51	0.72
Temperatura de máxima fluidez, °C	11	462	471	467	2.70
Temperatura de ablandamiento, °C	11	412	443	428	9.97
Temperatura de Solidificación, °C	11	489	499	495	3.42
Rango de fluidez, °C	11	48	87	66	12.46

FIGURA 21. Correlación entre Máxima Fluidez, Rango de la Fluidez y Ro para los carbones Bituminosos A (Bituminosos Bajos Volátiles), datos primarios. **a.** Relación Fluidez Máxima y Ro. **b.** Relación Rango de Fluidez y Ro.



2.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

La Máxima Fluidez (MF) en los carbones bituminosos tiene un comportamiento exponencial en base 10, por lo que la fluidez se expresa como \log_{10} de la MF, que en el sinclinal Ch-L alcanzó valores máximos de 4.65 (45000 ddpm) en los Bituminosos C (Bituminosos Altos Volátiles) a mínimos de cero en los Bituminosos A (Bituminosos Bajos Volátiles), lo que indica que a medida que aumenta el rango dentro de los bituminosos disminuye la fluidez, lo cual se aplica para Ro mayores a 0.7 %, ya que por debajo de este valor el \log_{10} de la MF disminuye a valores de 3 (1000 ddpm), debido a que están en la transición hacia los de rango bajo (sub-bituminosos - térmicos).

En el sinclinal Ch-L el análisis estadístico de los datos permitió establecer intervalos de MF, por encima del 90% de confianza y rangos de fluidez, por encima del 75%, para los carbones bituminosos (tabla 10), tomando los datos de la fuente primaria (presente investigación) y secundaria (Rincón et al., 2012; Rincón et al., 2013).

En la Tabla 10, se observan los intervalos de la MF para los diferentes carbones por rango, intervalos amplios, pero con un comportamiento inverso con el aumento del rango, dando valores que van desde 100000 ddpm en los BC (BAV) hasta cero en algunos BA (BBV), estos últimos en la transición hacia antracíticos. Los valores de la media de las temperaturas de ablandamiento, solidificación y máxima fluidez, tienen un comportamiento proporcional con el rango, aumentan las temperaturas al aumentar el rango, lo que indica que los BC (BAV) inician a más baja temperatura la fase plástica que los BB, y estos a su vez que los BA. El rango de fluidez muestra un comportamiento inverso con el rango, disminuye de máximos de 125 °C en los BC (BAV) hasta menores de 95 °C en los BA (BBV).

TABLA 10. Valores de Fluidez en los carbones del sinclinal Ch-L

Clasificación Carbones norma (ISO 11760, 2005)	Intervalo de Máxima Fluidez ddpm (\log_{10} ddpm)	Rango de fluidez (°C)	Temperatura de ablandamiento (°C) - Media	Temperatura de solidificación (°C) - Media	Temperatura de la Máxima Fluidez (°C) - Media
Bituminoso C (BAV)	1000 – 100000 (3 – 5)	80 - 125	381	479	438
Bituminoso B (BMV)	10 – 15000 (1 – 4)	50 - 120	401	492	458
Bituminoso A (BBV)	Menor a 300 (Menor a 2.5)	Menor a 95	428	495	467

3. CAPITULO 3: FLUIDEZ DE LOS CARBONES BITUMINOSOS EN EL SINCLINAL CHECUA – LENGUAZAQUE Y SU RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN MACERAL Y QUÍMICA ORGÁNICA

3.1 INTRODUCCIÓN

El término maceral fue introducido por [Stopes \(1935\)](#), para designar los constituyentes microscópicamente visibles de los carbones bituminosos, por analogía con los minerales en las rocas inorgánicas; actualmente el término maceral es usado para los constituyentes orgánicos no solo de carbones bituminosos, sino también para los residuos orgánicos microscópicamente visibles en sedimentos y carbones de todos los rangos ([ICCP, 1998](#); [ICCP, 2001](#)).

La composición maceral de un manto de carbón está genéticamente relacionada con la composición del ancestral depósito de turba, por los tipos de plantas y las condiciones bioquímicas sobre las cuales ellas fueron convertidas en turbas ([Thomas, 2013](#)). Cuando los procesos de degradación bioquímica cesan (diagénesis) y la materia orgánica es enterrada a grandes profundidades en los ambientes sedimentarios, la carbonificación geoquímica (catagénesis) actúa sobre un largo período de tiempo y bajo condiciones de alta temperatura y presión, produciendo una secuencia de carbones que cambian sus propiedades físicas y químicas con el rango ([Tissot & Welte, 1984](#); [Suárez-Ruiz & Ward, 2008](#)).

Durante la carbonificación temprana, en la etapa de diagénesis de turba a lignito y carbones sub-bituminosos (*brown coal*), cambios bioquímicos y físicos ocurren bajo condiciones de enterramiento somero (pocos cientos de metros), físicos como la consolidación y bioquímicos como la destrucción de proteínas y carbohidratos por la acción microbiana, y condensación de estructuras aromáticas derivadas de ligninas, acompañado de pérdida de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, y celulosa residual ([Orem & Finkelman, 2003](#)); el más importante hidrocarburo formado de origen bioquímico es el metano, el cual está acompañado de agua y CO₂; al final de la diagénesis los ácidos húmicos extraíbles disminuyen, la mayoría de los grupos carboxilo son removidos, y la vitrinización de componentes orgánicos alcanza valores de reflectancia de 0.5 % que marca el límite entre carbones sub-bituminosos (*brown coal*) y carbones bituminosos (*hard coal*) ([Tissot & Welte, 1984](#)).

En la carbonificación tardía, etapa de catagénesis, la formación de carbones bituminosos y antracíticos resulta de la exposición de la materia orgánica a temperaturas entre 50 y 150 °C y enterramiento a varios

kilómetros, con presiones promedio entre 300 y 1000 bares, en donde la tectónica también puede contribuir (Tissot & Welte, 1984). Durante la catagénesis en los carbones bituminosos, se experimentan los mayores cambios físicos y químicos, físicos en la estructura de la lignina, que incluyen la pérdida de la morfología celular y los macerales se vuelven más homogéneos (Orem & Finkelman, 2003), y químicos como el aumento del carbono y consecuente disminución de oxígeno e hidrógeno (H/C, O/C) (D. Van Krevelen, 1993), lo cual resulta en incremento de la aromatización y consecuente disminución de grupos funcionales, adicional a la pérdida de hidrocarburos de bajo peso molecular especialmente metano y otros compuestos como CO₂ ; al final de la catagénesis desaparecen las cadenas de carbono alifáticas y la vitrinita alcanza valores de reflectancia de 2.0 %, rango de carbones antracíticos (Tissot & Welte, 1984; Orem & Finkelman, 2003).

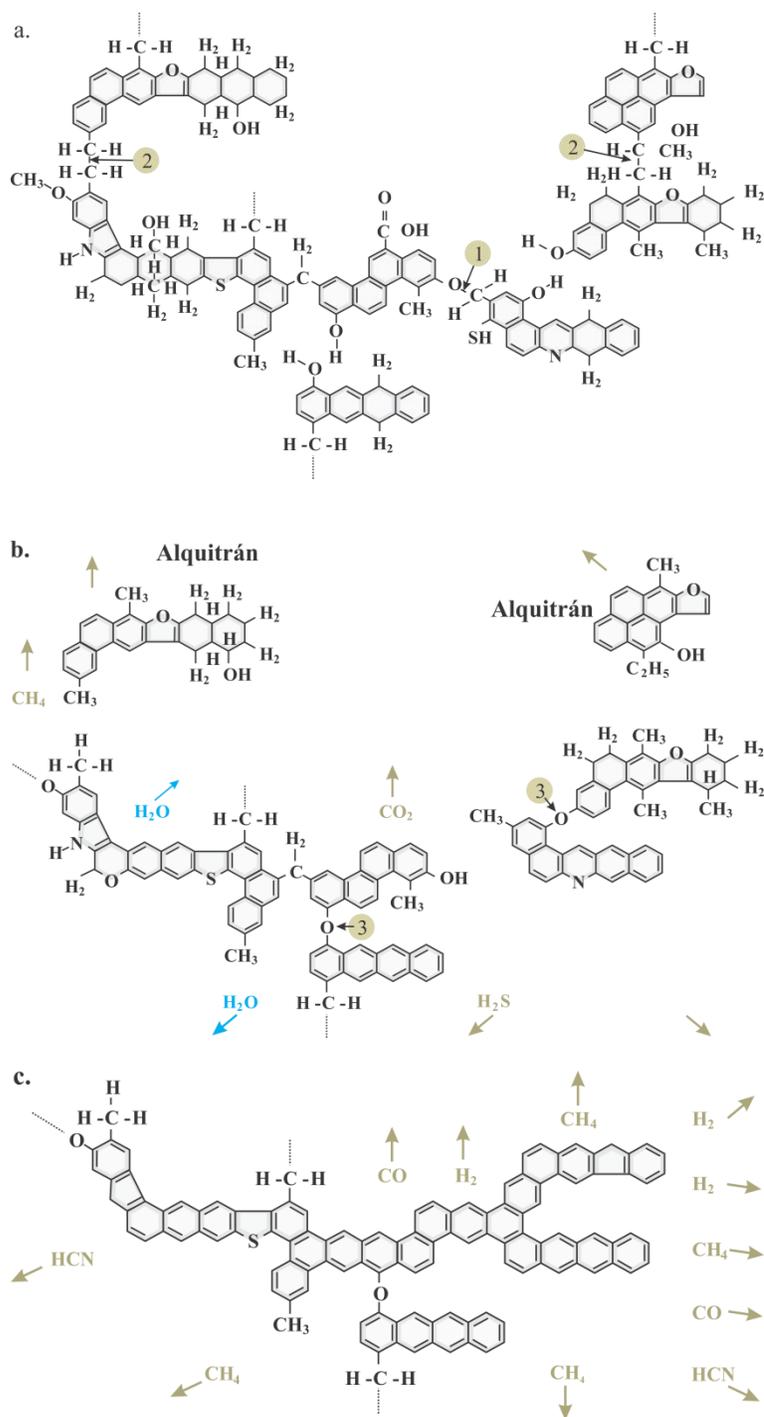
Los carbones están representados por enlaces covalentes, tales como: C_{ar}-C_{ar}, C_{ar}-C_{al}, C_{al}-C_{al}, y C_{ar}-X, C_{al}-X, donde C es el átomo de carbono, subíndices ar y al, denotan aromático y alifático respectivamente, y X son heteroátomos, que incluye oxígeno, azufre, y nitrógeno, adicional si son incluidos los enlaces C_{ar}-H y C_{al}-H, concentraciones de 11 enlaces son necesarios para definir la estructura de cualquier carbón (Liu, 2014; Zhou, Shi, Liu, & Liu, 2016). Visto de otra forma, la estructura de la red macromolecular del carbón, está constituida por centros o núcleos de unidades aromáticas unidas por entrecruzamientos covalentes de cadenas alifáticas (éter, metileno, etileno, etc.) o heteroátomos (oxígeno, azufre, nitrógeno), en adición con entrecruzamientos no covalentes de puentes de hidrógeno (Larsen, Green, & Kovac, 1985; Tissot & Welte, 1984).

Mathews & Chaffee (2012) relacionan que han sido propuestos más de 134 representaciones gráficas (modelos) a nivel molecular del carbón, que abarcan carbones de diferentes rangos, en especial los bituminosos. Algunos modelos como los propuestos por Solomon (1981) bidimensional y Spiro, (1981) tridimensional, sirven para explicar comportamientos como la plasticidad (fluidez) en los carbones bituminosos.

La estructura molecular propuesta por Solomon (1981) se basa en datos de espectroscopia infrarroja (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (NMR), análisis elemental, cromatografía de permeación en gel y datos de descomposición térmica. El modelo consiste de unidades aromáticas e hidroaromáticas de un tamaño promedio de tres a cinco anillos, unidos por enlaces de cadenas alifáticas, heteroátomos, y puentes de hidrógeno (figura 22).

FIGURA 22. Modelo estructural para un carbón bituminoso, propuesto por Solomon (1981).

a. carbón (1 y 2 ruptura de los puentes alifáticos y éter) los radicales producidos se estabilizan por radicales hidrógenos **b.** formación de alquitranes y volátiles durante la pirolisis primaria, el agua puede generarse por la estabilización de radicales $-OH$ y $-O$, o por la condensación de dos grupos $-OH$, con lo que produce entrecruzamiento tipo éter (3) y **c.** condensación de unidades aromáticas durante la pirolisis secundaria; adaptado de Solomon et al. (1988) y Serio et al. (1987).



Durante el intervalo de pirolisis primaria entre 200 y 550 °C, que incluye la fase plástica, se presenta la ruptura de los entrecruzamientos alifáticos, si estos fragmentos son lo suficientemente pequeños se liberan como alquitranes, adicional se produce la descomposición de los grupo funcionales con lo que se libera CO₂, hidrocarburos livianos y agua, la pirolisis primaria termina cuando se consume todo el hidrógeno alicíclico e hidroaromático (Holstein, Bassilakis, Wójtowicz, & Serio, 2005; Zhao, Serio, & Solomon, 1996; Solomon, Hamblen, Carangelo, Serio, & Deshpande, 1988; Serio, Hamblen, Markham, & Solomon, 1987). Durante la pirolisis secundaria, a temperaturas por encima de 550 °C se genera pérdida de hidrógeno, metano y otros subproductos (CO, CO₂, NH₃), debido a reacciones de condensación de anillos aromáticos, obteniéndose al final un residuo sólido rico en carbono compuesto por láminas de anillos aromáticos fusionados (coque) (Speight, 2013).

3.2 METODOLOGÍA Y FUENTE DE DATOS

3.2.1 Análisis de Componentes Macerales

La composición maceral de los carbones fue establecida bajo normas ASTM D2799, 2013, y ASTM D2797/D2797M, 2011b, en probetas pulidas, con luz incidente y fluorescente en un microscopio petrográfico Leica DM 400P conectado a un fotómetro Tidas MSP200, con objetivo de inmersión de 50X de magnificación, y oculares de 10X, identificando los macerales de acuerdo al sistema de clasificación del ICCP (*International Committe for Coal and Organic Petrology*) publicado en ICCP, 1998; ICCP, 2001; con base en ICCP, 1963, 1971, 1976, 1993. Los resultados del análisis maceral son reportados en porcentaje en volumen. Anexos 6 y 7.

En carbones bituminosos los macerales son clasificados dentro de tres grupos: liptinita, inertinita y vitrinita, con base en el nivel de reflectancia, divididos en subgrupos de acuerdo al grado de destrucción y en variedades en relación a su morfología y/o grado de gelificación. Los tres grupos macerales difieren en la composición química y propiedades ópticas (ICCP, 1998). En total se analizaron 64 muestras colectadas en esta investigación.

3.2.2 Análisis de Grupos Funcionales (Química Orgánica)

El análisis de grupos funcionales se realizó mediante micro-espectrometría infrarroja por transformada de fourier (Micro-FTIR), en un espectrometro Nicolet 6700 conectado a un microscopio Nicolet Cotinum

operado en modo reflectancia; el microscopio está equipado con un detector de mercurio-cadmio-telurio (Nicolet Instrumentations Inc., Madison, WI, USA) enfriado con nitrógeno líquido; el programa OMNIC fue usado para el ajuste de curvas, deconvolución y determinación del área bajo la curva en las diferentes bandas. Los espectros de micro-FTIR reflectancia fueron obtenidos a una resolución de 4 cm^{-1} con una placa de oro como *background*. Los espectros obtenidos fueron ajustados según la transformación de Kramers-Kronig. Los picos asignados en el espectro fueron basados en Painter, Starsinic, & Coleman (1985) y Wang & Griffiths (1985); el micro-FTIR usado en este estudio fue el del Servicio Geológico de Indiana, en la Universidad de Indiana, que permitió caracterizar áreas pequeñas de $25 \times 25\ \mu\text{m}$.

Las probetas pulidas realizadas para el análisis de la reflectancia de la vitrinita y composición maceral, fueron las mismas utilizadas para el análisis de Micro-FTIR. En total por micro-FTIR fueron analizadas 49 muestras, en las cuales se obtuvieron en cada probeta, alrededor de 10 espectros de vitrinitas, 5 de liptinitas, y 5 de semifusinitas, para sacar al final una media de los espectros de micro-FTIR representativo por grupo maceral para cada muestra; en los carbones de rango medio-alto (BBV), las liptinitas fueron de difícil identificación y por lo tanto se obtuvieron aislados espectros de análisis para este grupo maceral en estos carbones. Anexos 8 a 11.

La espectrometría Micro-FTIR presenta absorbancia en diferentes regiones (tabla 11). Relaciones semi-cuantitativas de las propiedades químicas de los macerales se presentan en este estudio (tabla 12). CH_2 y CH_3 se obtuvo a 2850 y $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ a partir de la deconvolución de la región de $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$.

TABLA 11. Bandas asignadas para los espectros de FTIR de carbones, según Painter et al. (1985); Wang & Griffiths (1985) y Okolo et al. (2015).

Absorbancia Número de onda (cm^{-1})	Banda asignada
3300	Grupo hidróxilo -OH stretching Enlace hidrógeno
3000 - 3100	Aromático C-H stretching CH_{ar}
2800 - 3000	Alifáticas C-H stretching CH_{al}
1650 - 1800	Grupos oxigenados $\text{-COOH / C=O stretching}$ Carboxilo/Carbonilo
1550 - 1650	Aromáticos C-C=C stretching Grupos carbonilo
700 - 900	Aromáticos fuera de plano CH_{ar}

TABLA 12. Relaciones de las propiedades químicas de los macerales, según Guo & Bustin (1998) y Chen, Mastalerz, & Schimmelmann (2012)

Indice		Relaciones de absorbanca	
Aromaticidad 1	AR1	CH_{ar} stretching / CH_{al} stretching	(300-3100) / (2800-3000)
Aromaticidad 2	AR2	CH_{ar} fuera de plano / CH_{al} stretching	(700-900) / (2800-3000)
Grado de condensación 1	DOC1	CH_{ar} stretching / C=C stretching	(3000-3100) / 1600
Grado de condensación 2	DOC2	CH_{ar} fuera de plano / C=C stretching	(700-900) / 1600
Longitud de cadena	--	CH_2 / CH_3	(2900-2940) / (2940-3000)
Potencial de generación de hidrocarburos	Factor A	CH_{al} stretching / (CH_{al} stretching + C=C)	(2800-3000) / [(2800-3000) + (1600)]
Nivel de maduración	Factor C	C=O / (C=O + C=C)	(1650-1800) / [(1650-1800) + (1600)]

3.3 RESULTADOS DE LA FLUIDEZ EN RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN MACERAL Y QUÍMICA ORGÁNICA

Los carbones Bituminosos del sinclinal Ch-L son vítricos (tablas 13, 14, 15), con predominio de vitrinita tipo colodetrinita (media de 37 a 47 %), menor proporción de colotelinita (media de 30 % a 22 %), y trazas de vitrodetrinita y telinita (menores al 1%); el contenido de liptinita disminuye a medida que aumenta el rango, desde medias de 6.01 % en BC a 1.96 % en BB y 0.84 % en BA, los tipos de liptinita son principalmente resinita y cutinita; las inertinitas están compuestas principalmente por semifusinita, fusinita y micrinita, con ocasionales macrinita y funginita. La composición maceral está en relación con el ambiente de depósito de zonas transicionales, en ambientes parálidos de ciénagas, llanuras costeras y en pantanos, de vegetación herbácea a arborescente, bien conservada y protegida de los procesos oxidantes (Guatame & Sarmiento, 2004 y Gómez et al., 2016). La identificación y clasificación de los macerales en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L se presentan en los anexos 4 y 6.

En la composición maceral se identifican los componentes reactivos e inertes, términos que se refieren al comportamiento de tales materiales durante el proceso de carbonización. Los reactivos, son aquellos macerales que durante el calentamiento cambian su forma, comienzan a ser plásticos, emitiendo volátiles y se hinchan; y los inertes, es el material que no reacciona, y está incorporado y unido a los reactivos hinchables para formar el coque (Jordan, 2006). La mezcla de reactivos e inertes, puede ser comparado a la mezcla de concreto (Schapiro et al., 1961), donde los reactivos actúan como el cemento, mientras los inertes serían la arena o grava.

TABLA 13. Composición Maceral de los carbones bituminosos C (Ro entre 0.6 y 1.0 %), fuente primaria. lmm =libre de materia mineral.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Vitrinita lmm, % en volumen	25	59.92	84.96	73.09	6.22
Liptinita lmm, % en volumen	25	2.00	14.93	6.01	3.34
Inertinita lmm, % en volumen	25	11.24	33.82	20.91	5.96
Macerales Reactivos, % en volumen (Vitrinita+Liptinita+1/3 Semifusinita)	25	66.00	84.00	77.21	5.06
Macerales Inertes (Fusinita+Micrinita+Macrinita +Inertodetrinita+Funginita+2/3 Semifusinita) + Materia Mineral, % en volumen	25	15.60	33.73	22.79	5.06

TABLA 14. Composición Maceral de los carbones bituminosos B (Ro entre 1.0 y 1.4 %), fuente primaria. lmm =libre de materia mineral.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Vitrinita lmm, % en volumen	27	53.77	92.91	74.74	9.06
Liptinita lmm, % en volumen	27	0.21	7.26	1.96	1.67
Inertinita lmm, % en volumen	27	6.38	45.82	23.29	9.01
Macerales Reactivos, % en volumen (Vitrinita+Liptinita+1/3 Semifusinita)	27	57.00	88.00	75.50	6.78
Macerales Inertes (Fusinita+Micrinita+Macrinita +Inertodetrinita+Funginita+2/3 Semifusinita) + Materia Mineral, % en volumen	27	11.73	43.27	23.29	9.01

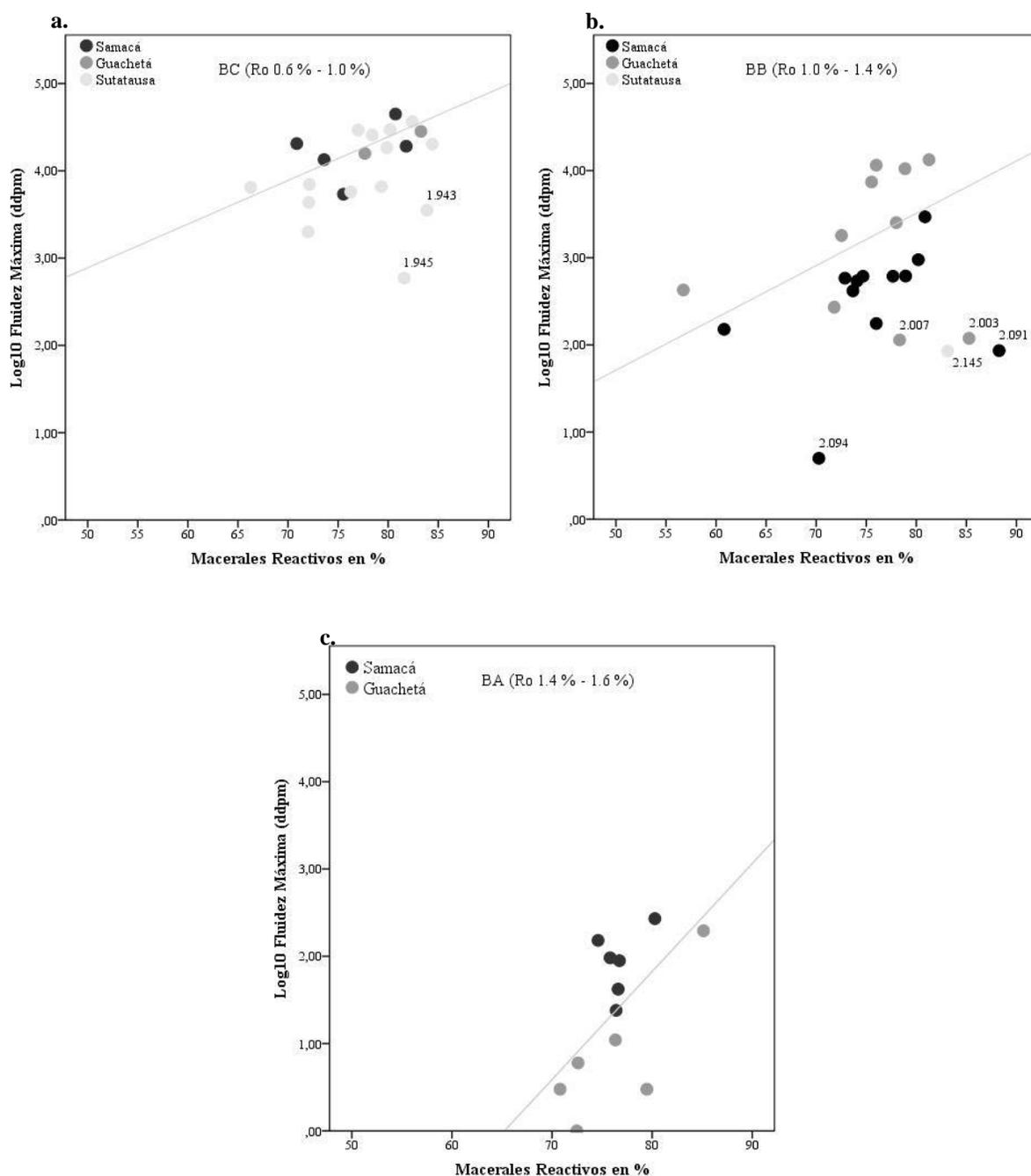
TABLA 15. Composición Maceral de los carbones bituminosos A (Ro entre 1.4 y 2.0 %), fuente primaria. lmm =libre de materia mineral.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Vitrinita lmm, % en volumen	12	70.93	85.15	75.72	3.69
Liptinita lmm, % en volumen	12	0.41	1.24	0.84	0.29
Inertinita lmm, % en volumen	12	13.61	28.66	23.44	3.86
Macerales Reactivos, % en volumen (Vitrinita+Liptinita+1/3 Semifusinita)	12	71.00	85.00	76.43	3.88
Macerales Inertes (Fusinita+Micrinita+Macrinita +Inertodetrinita+Funginita+2/3 Semifusinita) + Materia Mineral, % en volumen	12	13.61	28.66	23.44	3.86

En general la fluidez es controlada por los macerales reactivos (Ryan et al., 1998), macerales que se ablandan durante el calentamiento, como la vitrinita, liptinita y 1/3 de la semifusinita y los componentes inertes, que actúan como un relleno durante el proceso de carbonización, fusinita, macrinita, micrinita, inertodetrinita, funginita, 2/3 de la semifusinita y la materia mineral (Ammosov, Eremin, Sukhenko, & Shurkova, 1957; Díez et al., 2002); la división de la cantidad de semifusinita actuando como reactiva o inerte es controversial (Schapiro & Gray, 1964; Díez et al., 2002), sin embargo los resultados de la química orgánica de la semifusinita en los carbones del sinclinal Ch-L permiten incluirla como parcialmente reactiva de acuerdo a los valores de la longitud de las cadenas alifáticas.

La relación de reactivos/inertes en los carbones del sinclinal Ch-L es de 3.24 a 3.39, en la figura 23, se observa que para los diferentes rangos del carbón (BC, BB, y BA) la fluidez aumenta con el contenido de macerales reactivos, siendo directamente proporcionales. Los carbones BB de Guachetá presentan una fluidez más alta, por encima de la media en relación con los carbones de Sutatausa, lo cual puede estar asociado a una mayor oxidación, en el caso de Samacá el mayor grado de fracturamiento genera mayor circulación de aguas subterráneas.

FIGURA 23. Relación del \log_{10} Fluidez Máxima con el contenido de macerales reactivos (Vitrinita + Liptinita + 1/3 Semifusinita) para los carbones del sinclinal Ch-L. **a.** Bituminosos C (BC), **b.** Bituminosos B (BB), y **c.** Bituminosos A (BA). **Nota:** Los números que aparecen en algunos puntos corresponden a los códigos de las muestras.



3.3.1 Grupo Maceral de la Vitrinita

Derivada de las paredes celulares de las plantas (tejidos leñosos), las cuales son químicamente compuestos de polímeros, celulosa y lignina (Speight, 2013; Orem & Finkelman, 2003), los procesos sobre los cuales los tejidos leñosos son transformados en huminita y después en vitrinita, son conocidos como humificación, gelificación y vitrinización (Stach et al, 1982 & Teichmüller, 1989, en Suárez-Ruiz & Ward, 2008). La composición química y la mayoría de las propiedades de los macerales de este grupo son dependientes del rango del carbón, la reflectancia de la vitrinita es una expresión de la densidad de las estructuras aromáticas del carbón con el progresivo metamorfismo (Teichmuller, 1989); en los carbones de rango medio, bituminosos, es el grupo maceral más reactivo, según Quick (1998) en Suárez Ruiz (2015) (figura 24).

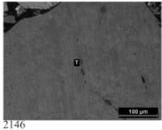
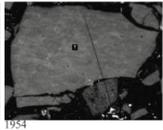
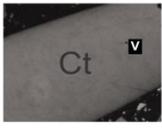
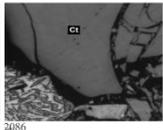
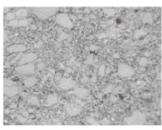
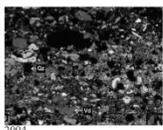
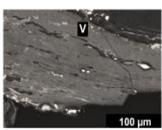
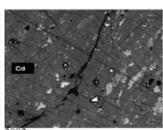
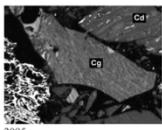
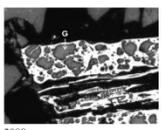
Los macerales más abundantes del grupo de la vitrinita en los carbones del sinclinal Ch-L son la colodetrinita y colotelinita (tabla 16), algunos otros como la telinita, vitrodetrinita, corpogelinita y gelinita se presentan de forma aislada en algunas muestras, siempre menores al 6%, y con media general menores al 1%; en el caso de la telinita, disminuye a medida que aumenta el rango, pasando de valores de hasta 6 % en los BC a valores por debajo de 1 % en los BB y BA.

TABLA 16. Macerales representativos del grupo de la vitrinita, fuente primaria.

	Número de datos	Mínimo	Máximo	Media	Desviación Estándar
Colodetrinita, % en volumen	64	23.0	71.0	43.5	11.1
Colotelinita, % en volumen	64	9.2	56.6	25.6	10.2

Los macerales del grupo de la vitrinita, químicamente tienen: Carbono 77-96 %, Hidrógeno 6–1 %, oxígeno 16-1 %; el contenido de oxígeno es alto comparado con los otros dos grupos macerales (ICCP, 1998); posee una baja relación atómica H/C y O/C; las vitrinitas son ricas en estructuras aromáticas (Pickel, 2015), la aromaticidad incrementa con el rango (Krevelen, 1993), desde 70 % de átomos de C en uniones aromáticas en carbones sub-bituminosos hasta 90 % en antracíticos (Tissot & Welte, 1984); la concentración de heteroátomos (O,N,S) disminuye al incrementar el rango; los grupos funcionales del oxígeno son –COOH, -OH, >C=O, -C-OC-, N ocurre como aminas, S como *thiols* y sulfuros en anillos heterocíclicos (Tissot & Welte, 1984).

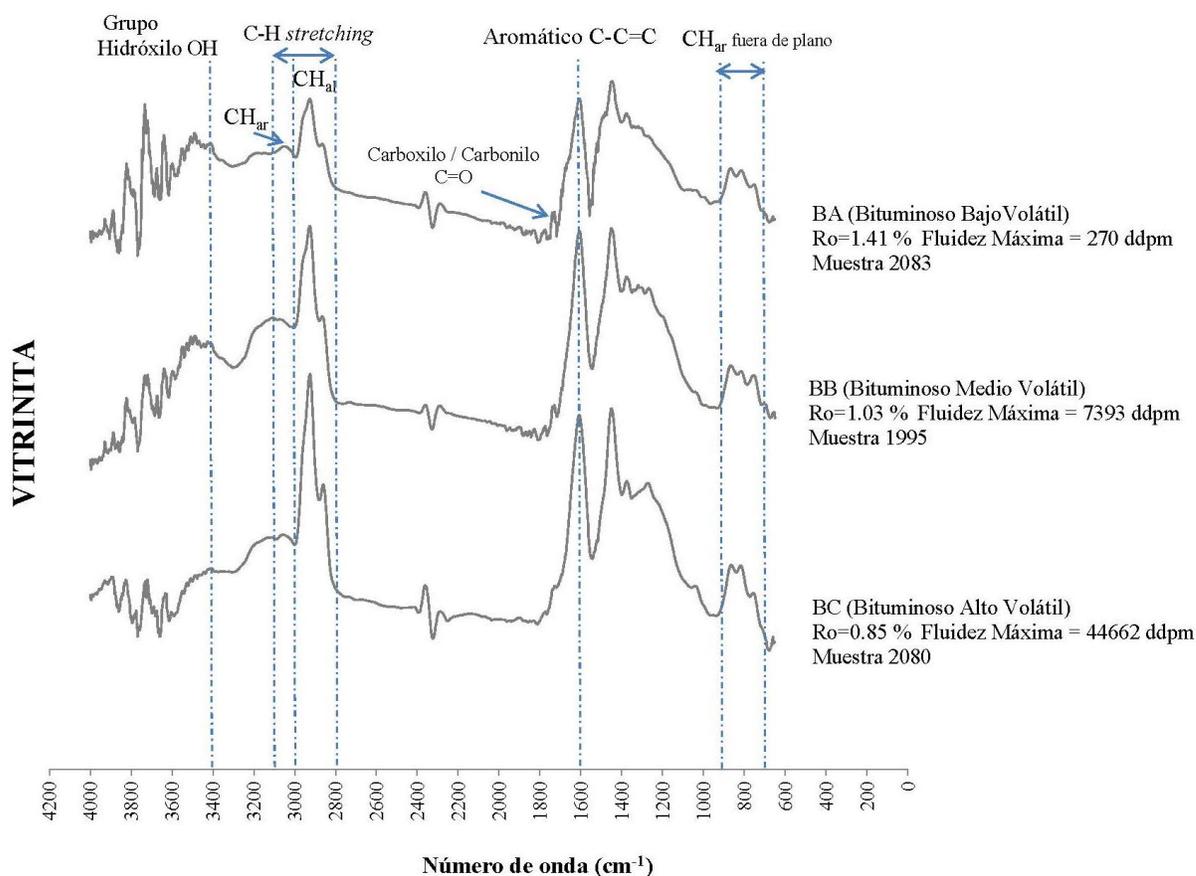
FIGURA 24. Macerales del grupo de la vitrinita identificados en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L. Fotografías de las muestras analizadas.

GRUPO MACERAL	SUBGRUPO MACERAL	MACERAL	DESCRIPCIÓN
VITRINITA Derivado de tejido leñoso	Telovitrinita Vitrinitas con estructura celular bien preservada, la cual puede ser o no visible.	Telinita	Consiste en paredes celulares reconocibles de tejidos de plantas. Las cavidades celulares pueden estar vacías o rellenas por otros macerales. Las cavidades pueden reducirse a líneas por presión. <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
		Collotelinita	Consiste de capas homogéneas, las cuales pueden exhibir estructuras pobremente definidas. <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
	Detrovitrinita Consiste de restos de vitrinita fragmentada finamente de manera aislada o cementadas.	Vitrodetrinita	Discretos fragmentos pequeños de vitrinita, de forma variable, generalmente menores a 10 micrometros. <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
		Collodetrinita	Matriz vitrinitica moteada, matriz que contiene otros macerales. <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
	Gelovitrinita Consiste de rellenos coloidales de material vitrinitico relleno de vacios.	Corpogelinita	Cuerpos homogéneos y discretos que representan relleno de estructuras celulares. <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>
		Gelinita	Consiste de rellenos de grietas y otros vacios, de manera homogénea y sin estructura. <div style="display: flex; justify-content: space-around;">   </div>

En los espectros Micro-FTIR tomados en vitrinitas de los carbones del sinclinal Ch-L, en especial en colotelinitas, la principal diferencia entre los carbones BC (Bituminosos Altos Volátiles) y los carbones BA (Bituminosos Bajos Volátiles) es la banda de hidrógeno alifático de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ que es prominente en las vitrinitas de los carbones BC y comienza a decrecer con el aumento del rango (figura 25). En los carbones BA es detectado el grupo carboxilo/carbonilo, y éste puede ser relacionado a oxidación superficial según Mastalerz & Bustin (1995). La región entre $1373-1442\text{ cm}^{-1}$ corresponden a bandas alifáticas (Walker & Mastalerz, 2004). La banda de hidrógeno aromático de $700-900\text{ cm}^{-1}$ (CH_{ar}

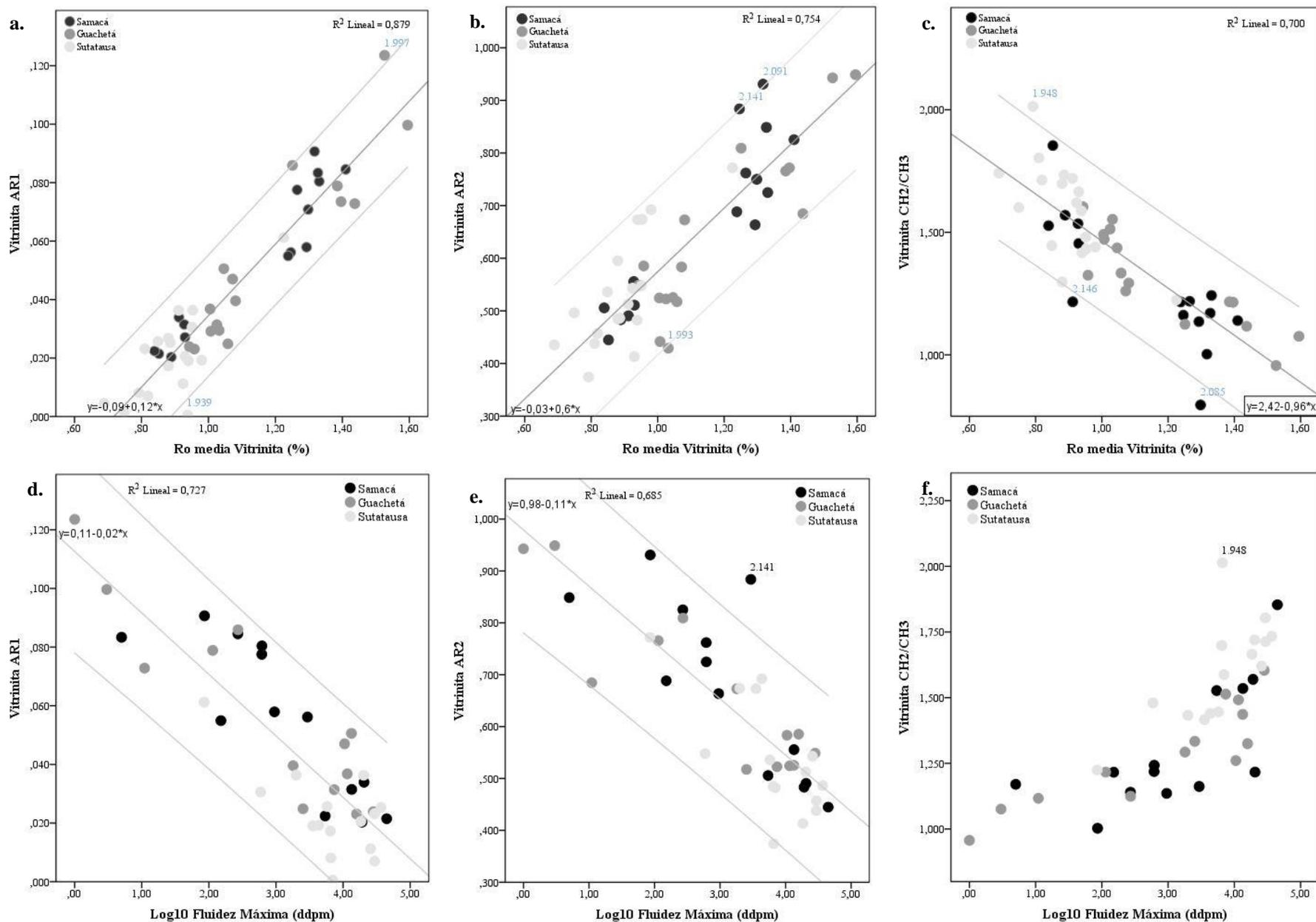
fuera de plano) es distintiva de los carbones bituminosos, ya que en lignitos y sub-bituminosos no está presente (O’Keefe et al., 2013).

FIGURA 25. Espectros Micro-FTIR de vitrinita de carbones del sinclinal Ch-L



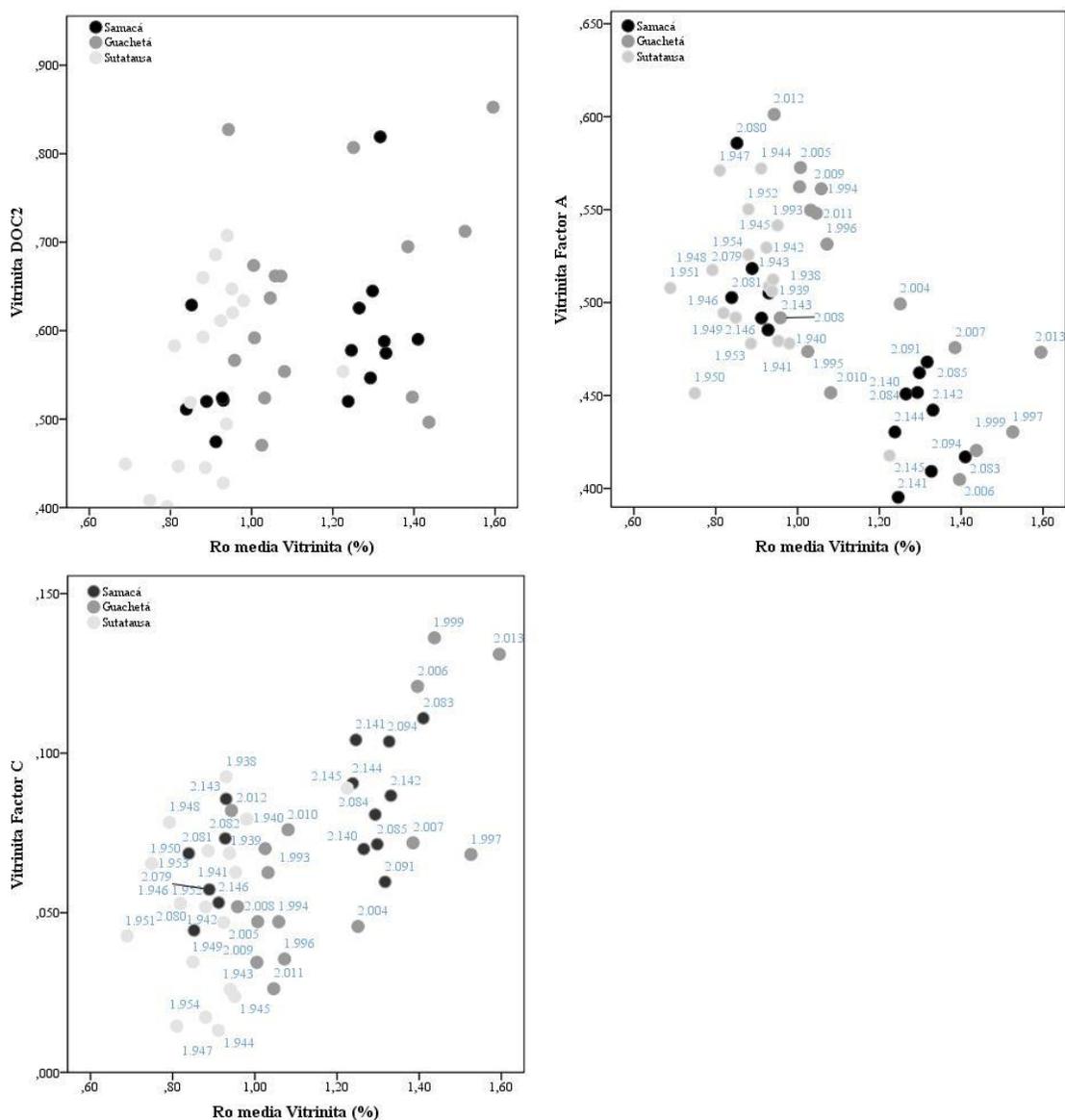
Relaciones semicuantitativas de los grupos funcionales en la vitrinita de los carbones sinclinal Ch-L, muestran la mejor correlación entre la aromaticidad AR1 ($\text{CH}_{ar}/\text{CH}_{al}$) y R_o , regresión lineal positiva con un $R^2 = 0.879$, y que es lineal negativa con la Fluidez Máxima, con un $R^2 = 0.727$ (figura 24), determinando que en los carbones bituminosos a mayor rango, menor fluidez y mayor aromaticidad presentan en la vitrinita. En otras relaciones como la aromaticidad AR2 (CH_{ar} fuera de plano/ CH_{al}) y longitud de las cadenas alifáticas CH_2/CH_3 , las regresiones lineales se mantienen, pero disminuyen los valores de R^2 (figura 26), lo cual puede ser causado en el caso de AR2 según Iglesias, Jiménez, Laggoun-Defarge, & Suarez-Ruiz, (1995) por interferencia de la materia mineral y/o las cadenas alifática largas en la banda de 700-900 cm^{-1} (CH_{ar} fuera de plano).

FIGURA 26. Relaciones semi-cuantitativas de micro-FTIR en vitrinitas, datos del proyecto. **a.** Relación Vitrinita AR1 versus Ro, **b.** Relación Vitrinita AR2 versus Ro, **c.** Relación Vitrinita CH₂/CH₃ versus Ro, **d.** Relación Vitrinita AR1 versus Log₁₀ Fluidez Máxima, **e.** Relación Vitrinita AR2 versus Log₁₀ Fluidez Máxima, **f.** Relación Vitrinita CH₂/CH₃ versus Log₁₀ Fluidez Máxima.



Los mayores valores de potencial de generación de hidrocarburos, factor A ($CHar / (CHal + C=C)$) están en los carbones por debajo de 1.10 % en R_o , en especial los BC (Bituminosos Altos Volátiles), este factor disminuye con el incremento del rango (figura 27). El nivel de maduración, factor C ($C=O / (C=O + C=C)$) que relaciona los grupos oxigenados con los aromáticos $C=C$, reflejan aumento en la maduración con el rango, sin embargo en los BC hay una amplia variación de este factor en las vitrinitas analizadas (figura 27).

FIGURA 27. Relaciones semi-cuantitativas de micro-FTIR en vitrinitas, datos del proyecto. **a.** Relación Vitrinita DOC1 versus R_o , **b.** Relación Vitrinita Factor A versus R_o , **c.** Relación Vitrinita Factor C versus R_o .



3.3.2 Grupo Maceral de la Liptinita

Formada a partir de esporas, cutículas, resinas, ceras polimerizadas, grasas y aceites de origen vegetal, entre otros; estos macerales tienen un alto contenido de hidrógeno, el mayor con respecto a los otros macerales, reflejo del alto contenido de materia orgánica alifática de ceras y otros biopolímeros ricos en lípidos (Suárez-Ruiz & Ward, 2008; Guo & Bustin, 1998; Orem & Finkelman, 2003). Los macerales de la liptinita pueden ser distinguidos de los otros macerales por su menor reflectancia y la fluorescencia que presentan; sin embargo en carbones con R_o mayor o igual a 1.3 % la reflectancia de la liptinita converge con la vitrinita, perdiendo la fluorescencia, y haciendo difícil su identificación (Pickel, 2015). La influencia de éste grupo en las propiedades tecnológicas del carbón está relacionado con la proporción en que este ocurra, ya que debido a su alto contenido de hidrógeno proporciona gases y alquitranes durante el proceso de carbonización. La sensibilidad a la oxidación de la liptinita es baja, y la capacidad de hidrogenación es alta (Suárez-Ruiz & Ward, 2008).

En los carbones del sinclinal Ch-L, la liptinita se presenta en contenidos de hasta el 14 %, en especial en los carbones con R_o menores o iguales a 1.05 %, en los cuales las liptinitas siempre son mayores al 2 %, y corresponden con valores del \log_{10} de la fluidez mayores o iguales a 3 (≥ 1000 ddpm); cuando el contenido de liptinita baja del 2 %, el \log_{10} de la máxima fluidez está por debajo de 3 y la R_o es mayor a 1.05 % (figura 28). Los macerales más representativos de este grupo en el sinclinal Ch-L, son resinita, cutinita y liptodetrinita; la exudatinita aparece rellenando cavidades en fusinitas (figura 29). La muestra que presenta la mayor fluidez, posee las resinitas de mayor tamaño observada en los carbones, de 20 x 100 μm , con un contenido de liptinitas de 5.60 %.

Macerales como la resinita, químicamente tienen: Carbono 77.0-85.0 %, Hidrógeno 8.2-11.0 %, Oxígeno 2.7-13.0 % (D. W. Van Krevelen, 1993) y la esporinita en carbones bituminosos presenta carbono 79.2-89.3%, hidrógeno 10.6-6.8 %, y oxígeno 8.5-4.7 % (ICCP, 1963).

FIGURA 28. Relación del contenido de liptinita con Ro y la MF en los carbones del sinclinal Ch-L (los números en azul corresponden al código de las muestras). **a.** Relación de Ro versus Liptinita libre de materia mineral, **b.** Relación de Log₁₀ Fluidéz Máxima versus Liptinita libre de materia mineral.

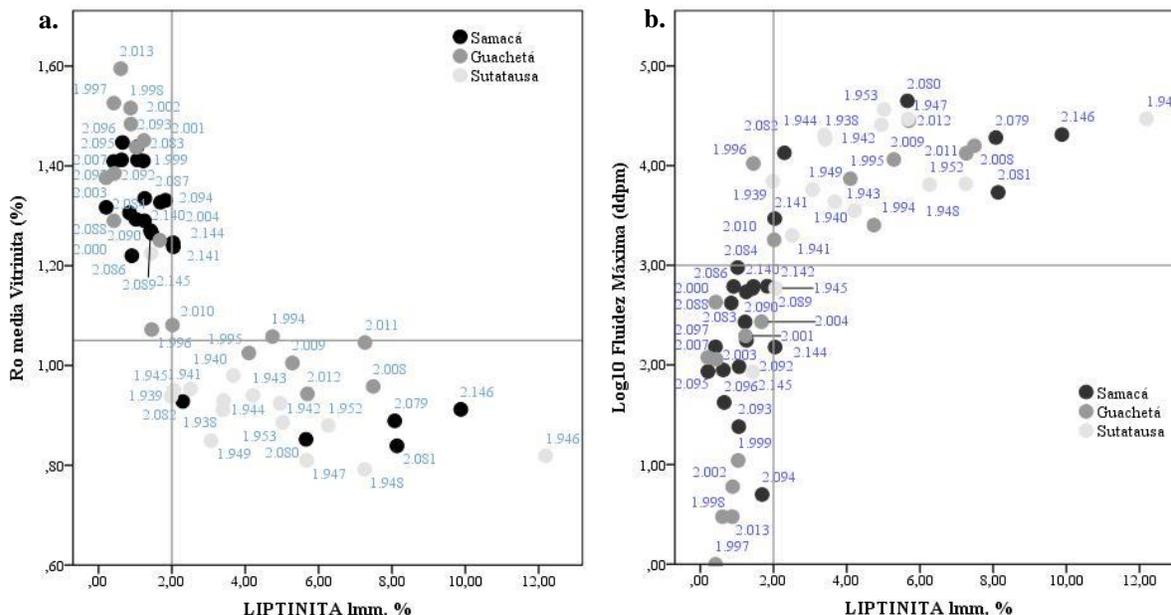
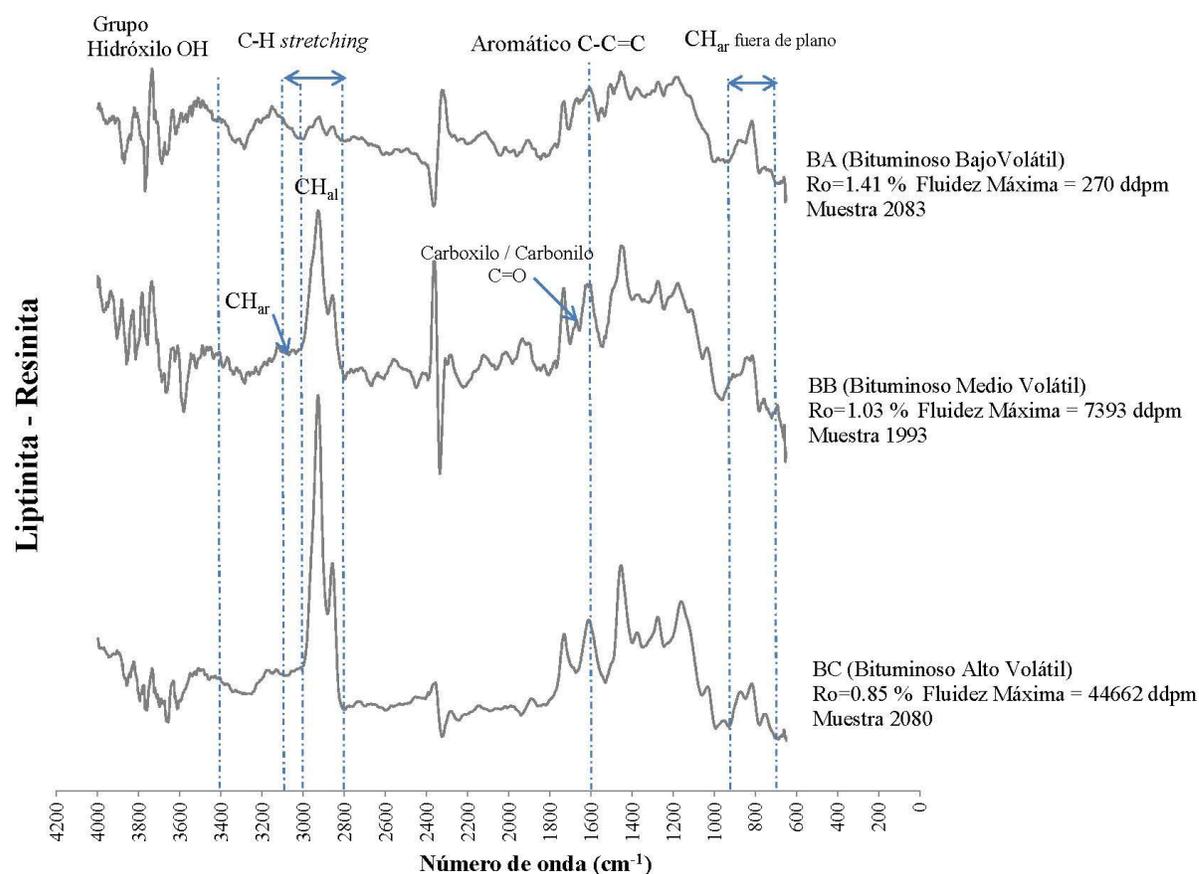


FIGURA 29. Macerales del grupo de la liptinita identificados en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L

GRUPO MACERAL	MACERAL	DESCRIPCIÓN		
LIPTINITA Derivada de resinas y partes de plantas como esporas, cutículas, ceras polimerizadas, resinas, entre otros.	Esporinita	Derivado de polen y esporas fosilizados.		
	Cutinita	Cutículas de hojas, cuerpos elongados, bordes aserrados, bien preservados, alto relieve.		
	Resinita	Resinas, ceras, cuerpos ovoides e irregulares.		
	Liptodetrinita	Fragmentos pequeños de liptinita.		
	Exsudatinita	Maceral secundario, relleno de cavidades.		

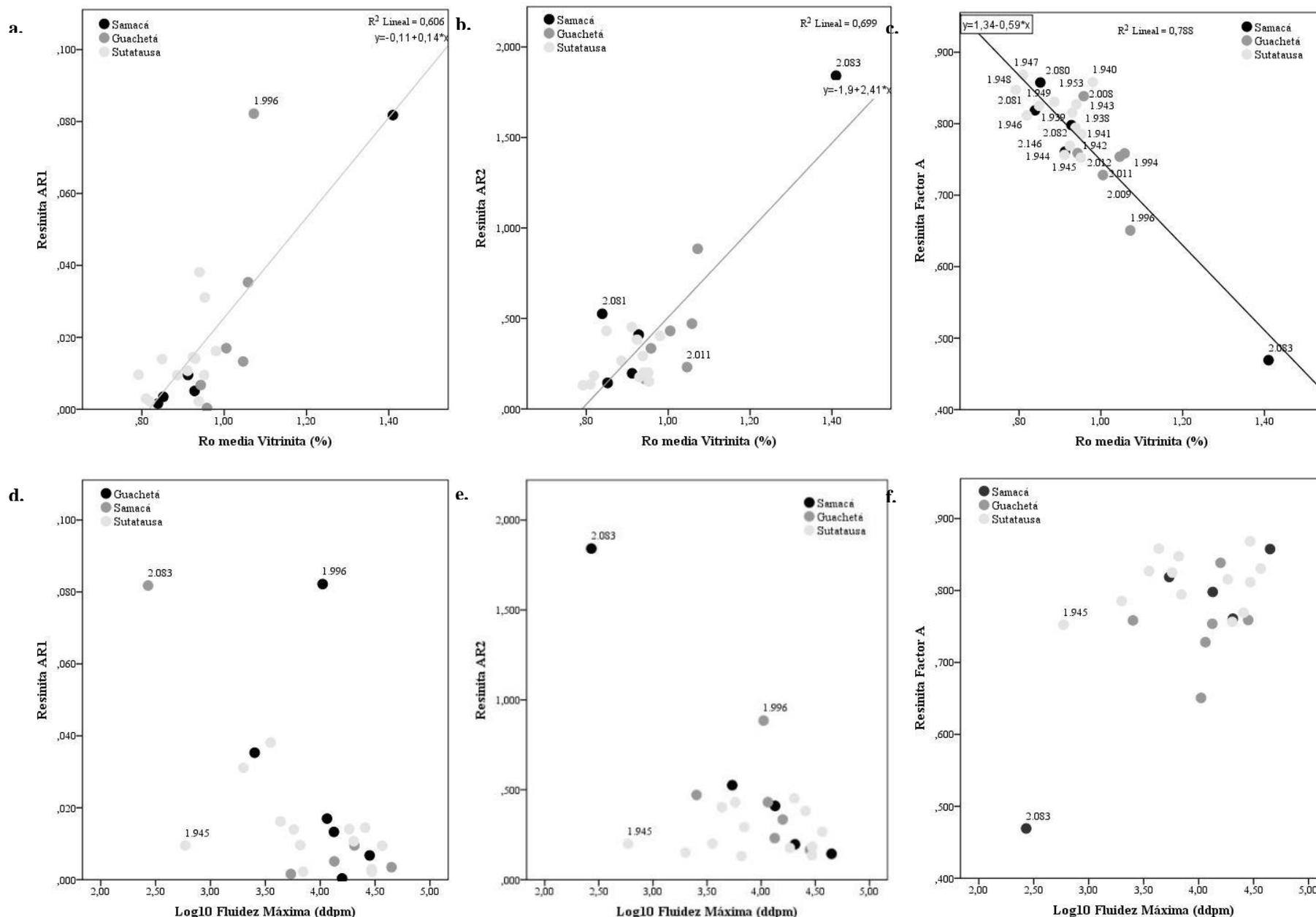
Las liptinitas (resinitas y esporinitas) en la banda de hidrógeno alifático de 2800-3000 cm^{-1} , presentan similar comportamiento a la vitrinita, prominente en los BC (Bituminosos Altos Volátiles) y disminuye en los BB (Bituminosos Medios Volátiles) y tiende a desaparecer en los BA (Bituminosos Bajos Volátiles) (figura 30). En los BA solo en una muestra (2082) fue analizada liptinita por Micro-FTIR, ya en que la mayoría de los carbones de éste grupo, las liptinitas no se identifican, o si se presentan están a manera de trazas, menores al 1 %.

FIGURA 30. Espectros Micro-FTIR de liptinitas (resinitas) de carbones del sinclinal Ch-L



Relaciones semicuantitativas de los grupos funcionales de la liptinita en los carbones del sinclinal Ch-L, muestran que en la liptinita, al igual que en la vitrinita, a mayor rango, mayor aromaticidad, AR1 ($\text{CH}_{ar}/\text{CH}_{al}$) y AR2 (CH_{ar} fuera de plano / CH_{al}), y por lo tanto menor fluidez. La mejor correlación de las relaciones semicuantitativas se presentó entre el potencial de generación de hidrocarburos, Factor A ($\text{CH}_{ar}/(\text{CH}_{al}+\text{C}=\text{C})$) y Ro, regresión lineal negativa con un $R^2 = 0.788$, y que es lineal positiva con la Fluidez Máxima (figura 31).

FIGURA 31. Relaciones semi-cuantitativas de micro-FTIR en liptinitas. **a.** Relación Resinita AR1 versus Ro, **b.** Relación Resinita AR2 versus Ro, **c.** Relación Resinita Factor A versus Ro, **d.** Relación Resinita AR1 versus Log₁₀ Fluidez Máxima, **e.** Relación Resinita AR2 versus Log₁₀ Fluidez Máxima, **f.** Relación Resinita Factor A versus Log₁₀ Fluidez Máxima.



3.3.3 Grupo Maceral de la Inertinita

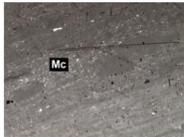
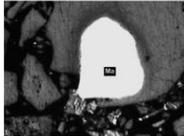
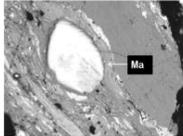
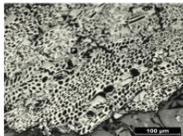
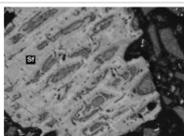
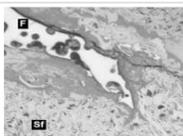
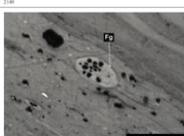
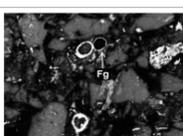
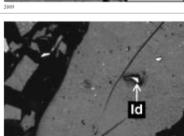
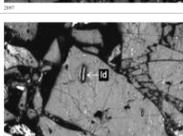
Los macerales del grupo de la inertinita provienen de restos de plantas que fueron fuertemente alterados y degradados en condiciones oxidantes antes de la depositación, o por procesos redox, bioquímicos y químicos en la turbera, o inclusive por la transformación de macerales hidrogenados como las resinitas durante la carbonificación (Suárez-Ruiz & Ward, 2008); se reconocen por su mayor reflectancia en relación con los otros grupos macerales, ausencia de fluorescencia, y la preservación de las estructuras celulares (ICCP, 2001). Las inertinitas tienen el mayor contenido de carbono y menor de hidrógeno y oxígeno (D. W. Van Krevelen, 1993). Proviene del término inerte que implica que los macerales de éste grupo son más inertes que los macerales del grupo de la vitrinita y la liptinita, durante el proceso de carbonización (ICCP, 2001; Pickel, 2015).

Macerales del grupo de la inertinita identificados en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L están en el intervalo entre 5.40 y 43.80 %, con media en 21.25 %; los macerales en orden de abundancia de este grupo son la semifusinita (media de 9.46 %), fusinita (media de 2.32 %), micrinita (media de 5.23 %), e inertodetrinita (media de 3.39 %), y en menor proporción están la macrinita y funginita, con medias menores al 1 % (figura 32).

Las inertinitas contiene del 90 al 100 % de los átomos de C en anillos aromáticos, en carbones de todos los rangos (Tissot & Welte, 1984). Macerales como la fusinita, contienen Carbono 71.0-94.0, Hidrógeno 4.0-2.0 % y Oxígeno entre 20.3-2.2 % (ICCP, 2001).

La semifusinita experimenta gradual pérdida del hidrógeno alifático en la región de 2800-3000 cm^{-1} de los bituminosos alto volátiles a los bajos volátiles (figura 33), en los lignitos la banda es indetectable (O'Keefe et al., 2013), siendo las bandas en esa región más pequeñas en las semifusinitas comparadas con las vitrinitas y liptinitas, haciendo que en la relación de aromaticidad AR1 ($\text{CH}_{\text{ar}}/\text{CH}_{\text{al}}$) y AR2 ($\text{CH}_{\text{ar fuera de plano}} / \text{CH}_{\text{al}}$), se obtengan valores más altos para los diferentes tipos de carbones en comparación con los otros grupos macerales; es el caso en los carbones BC, en donde la relación de aromaticidad AR1 en semifusinitas es de 0.04, en vitrinitas es de 0.02 y en liptinitas es de 0.01.

FIGURA 32. Macerales del grupo de la inertinita identificados en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L

GRUPO MACERAL	MACERAL	DESCRIPCIÓN		
INERTINITA Derivada de materia vegetal que fue fuertemente alterada y degradada.	Micrinita	En granos redondeados muy pequeños.		
	Macrinita	Cuerpos de formas variables sin estructura, puede estar como matriz amorfa o cuerpos discretos.		
	Fusinita	Reflectancia alta, estructura celular bien preservada.		
	Semifusinita	Reflectancia intermedia y estructura celular parcialmente visible.		
	Funginite	Tejidos y esporas de hongos.		
	Inertodetrinita	Fragmentos pequeños de inertinita de forma variada.		

En el caso de las fusinitas, en los carbones BC, el hidrógeno alifático en la región de 2800-3000 cm^{-1} es casi siempre menor a la banda de carbono aromático en la región de 1550-1650 cm^{-1} , y las bandas de hidrógeno aromático en la región de 3000-3100 cm^{-1} es siempre prominente, haciendo que las relaciones de aromaticidad como AR1 sea mucho mayor, entre 0.08 y 0.09, que en los otros macerales, que en el caso de la semifusinita es de 0.04. Adicional las fusinitas presentan las bandas de C=O prominentes, en la región de 1650-1800 cm^{-1} , reflejo del grado de oxidación de este maceral (figura 34).

FIGURA 33. Espectros Micro-FTIR de inertinitas (semifusinitas) de carbones del sinclinal Ch-L

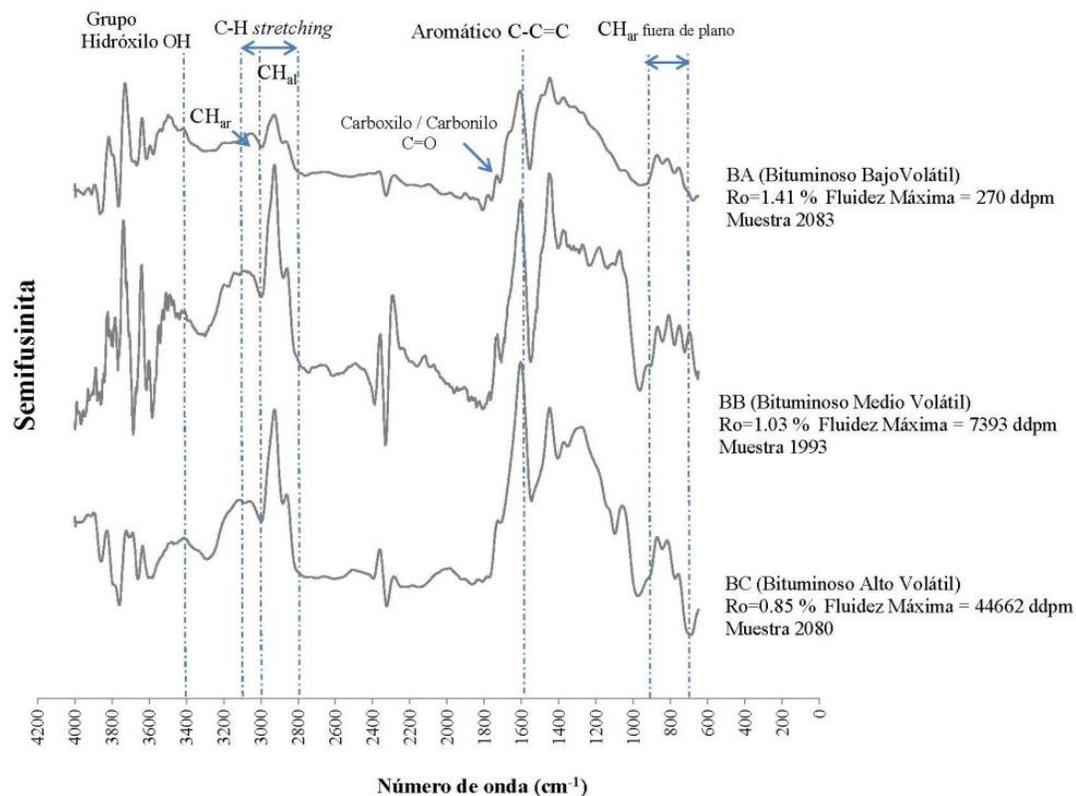
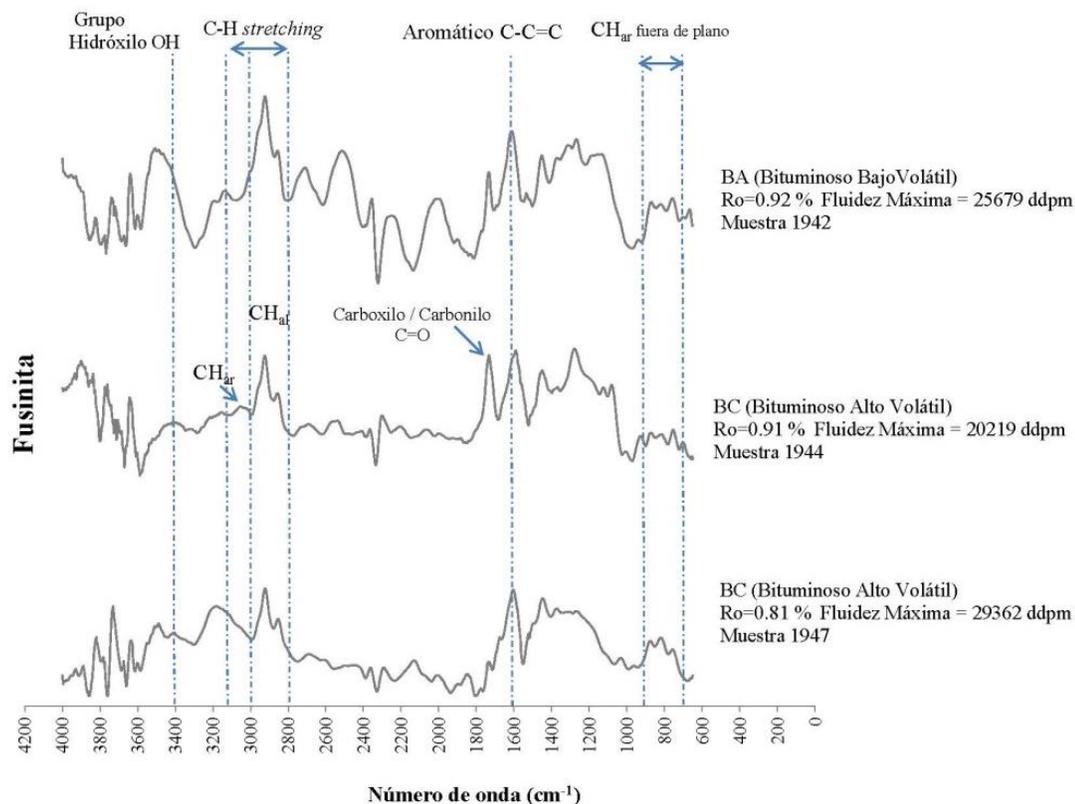
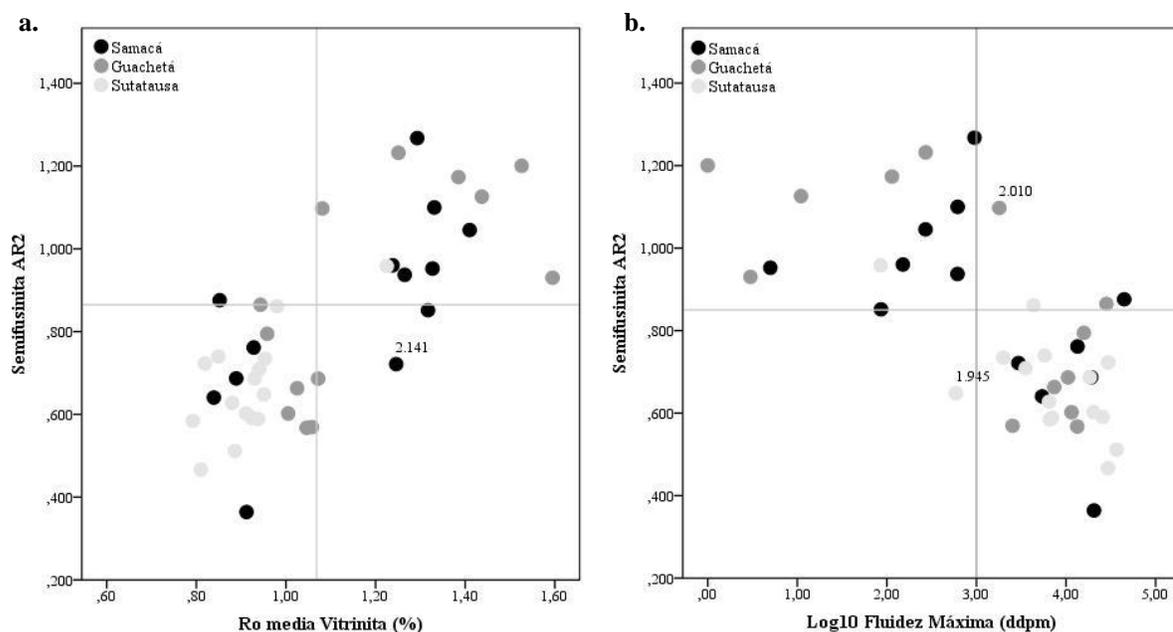


FIGURA 34. Espectros Micro-FTIR de inertinitas (fusinitas) de carbones del sinclinal Ch-L



En las semifusinitas, la mejor relación de grupos funcionales, se presenta en AR2 (CH_{ar} fuera de plano / CH_{al}) y Ro, en donde a mayor rango, mayor aromaticidad y menor fluidez. Los carbones con Ro menor o igual a 1.05 %, presentan una amplia variación de la relación AR2, desde 0.3 a 0.9, presentando valores de \log_{10} de la máxima fluidez, también con amplia variación, entre 3 y 5 (1000-100000 ddpm); en tanto que los carbones con Ro mayor a 1.05 % BC, la fluidez en general es menor a 3 (1000 ddpm) (figura 35).

FIGURA 35. Relaciones semi-cuantitativas de micro-FTIR en semifusinitas. **a.** Relación Semifusinita AR2 versus Ro, **b.** Relación Semifusinita AR2 versus \log_{10} Fluidez Máxima.

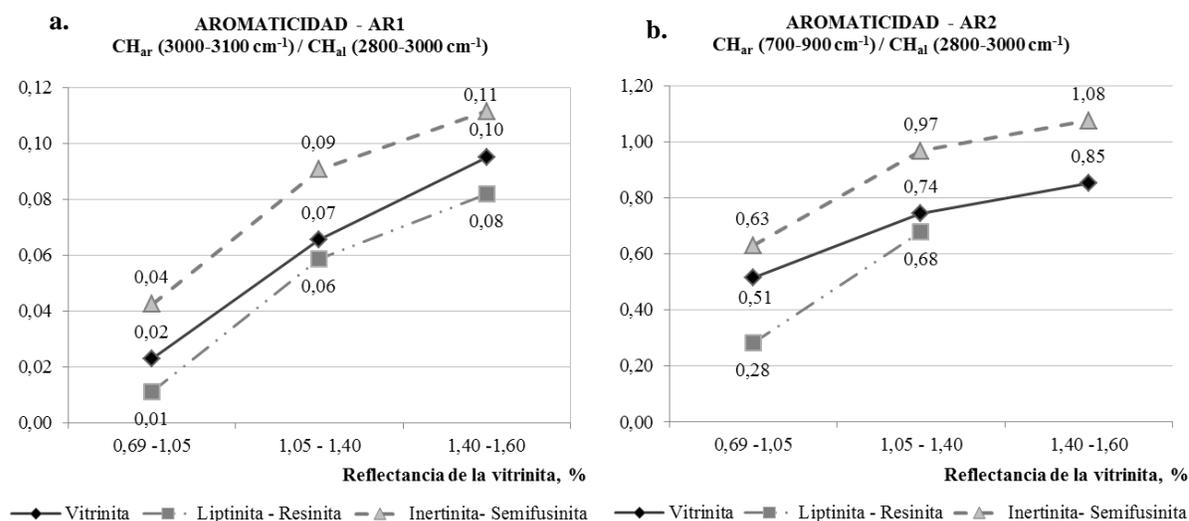


3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

La composición maceral de los carbones, y su química orgánica tienen una fuerte influencia en la fluidez máxima de los carbones; con el aumento del rango en los carbones, aumenta la aromatización y la condensación en los macerales, disminuyendo la longitud de las cadenas alifáticas, generando así una disminución progresiva de la máxima fluidez. La vitrinita es el maceral más abundante, con media general del 70 % (entre 51 y 87 %), y por lo tanto su química orgánica gobierna en gran medida el comportamiento de la fluidez del carbón, lo cual se refleja en la regresión lineal negativa de la aromaticidad de la vitrinita (AR1) y el \log_{10} de la máxima fluidez, con coeficientes de determinación, R^2 de 0.72, en contraste con la liptinita e inertinita que no presentó para toda la población regresión entre aromaticidad y fluidez.

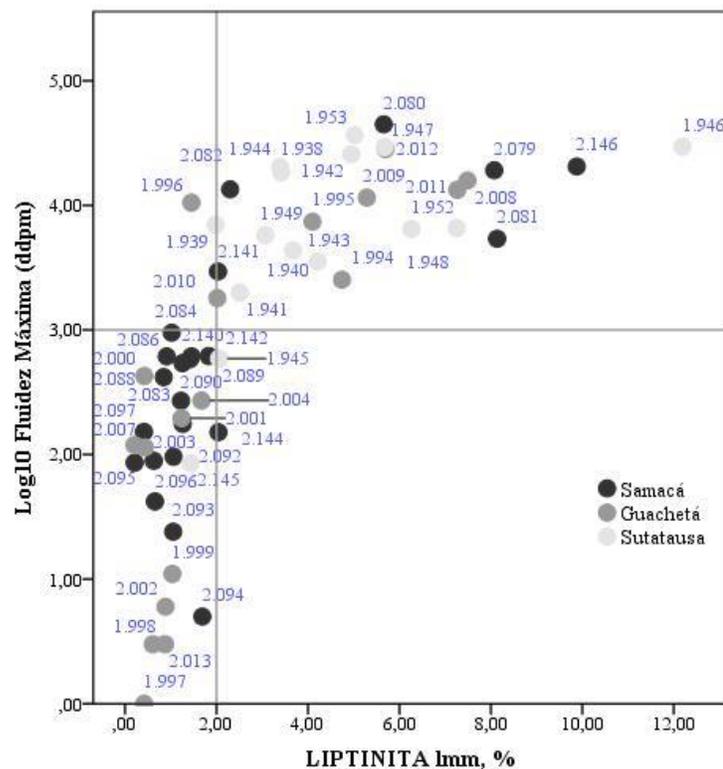
La máxima fluidez de los carbones tiene un fuerte control por el rango, determinado a partir de la reflectancia, y que se ve reflejado en la relación de aromaticidad de sus componentes macerales; a mayor rango en los carbones bituminosos del sinclinal Ch-L, mayor aromaticidad se presentan en los tres grupos macerales, y menor es la máxima fluidez; en los carbones bituminosos, divididos por rangos de reflectancia, la aromaticidad es menor en la liptinita, aumenta en la vitrinita, y los valores más altos siempre los presenta las inertinitas (figura 36), el comportamiento químico intermedio de la vitrinita ha sido relacionado en el estudio de otros carbones (Yanyan Chen et al., 2012).

FIGURA 36. Relaciones semi-cuantitativas de aromaticidad de los carbones del sinclinal Ch-L. **a.** Relaciones AR1 versus rango de los carbones. **b.** Relaciones AR2 versus rango de los carbones.



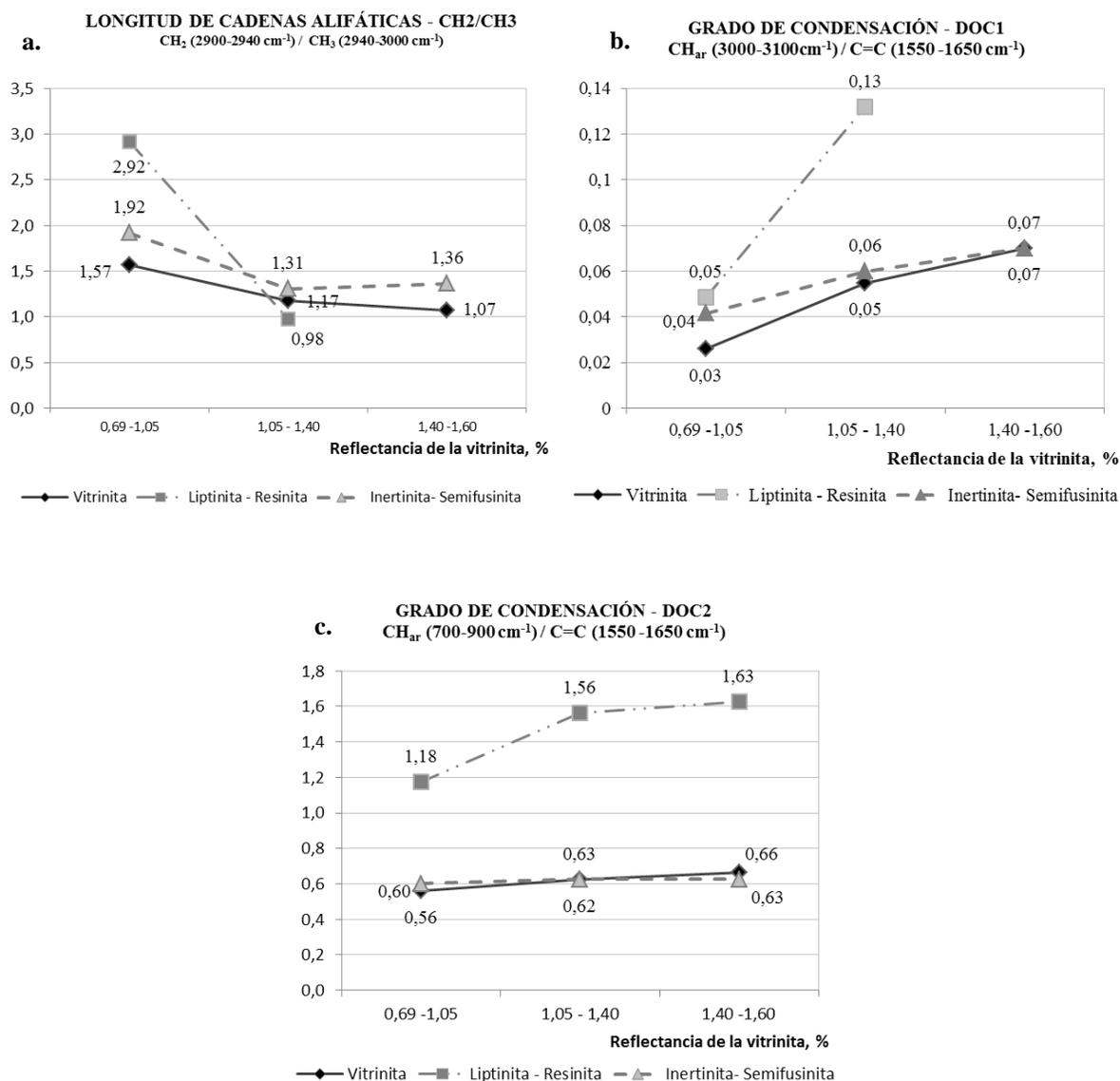
El contenido de la liptinita en los carbones del sinclinal Ch-L es de hasta 14 %, y a pesar de estar en menor cantidad en relación con la vitrinita y la inertinita; la liptinita ejerce un control primario del comportamiento plástico (fluidez) de los carbones estudiados, dividiendo la población total en dos. Una población de carbones bituminosos con liptinitas menores a 2 %, de rango bituminosos medio y alto, con R_o mayores a 1.05 y comportamiento de fluidez bajos, menores a 1000 ddpm; y la segunda población de carbones de rango bituminosos bajo, con R_o menor o igual a 1.05 %, con contenidos de liptinita entre 2 y 14 %, y un comportamiento de fluidez mayor a 1000 ddpm (figura 37).

FIGURA 37. División de la población total de carbones del sinclinal Ch-L con base en la liptinita. Relación del \log_{10} Fluidez Máxima versus contenido de liptinita libre de materia mineral.



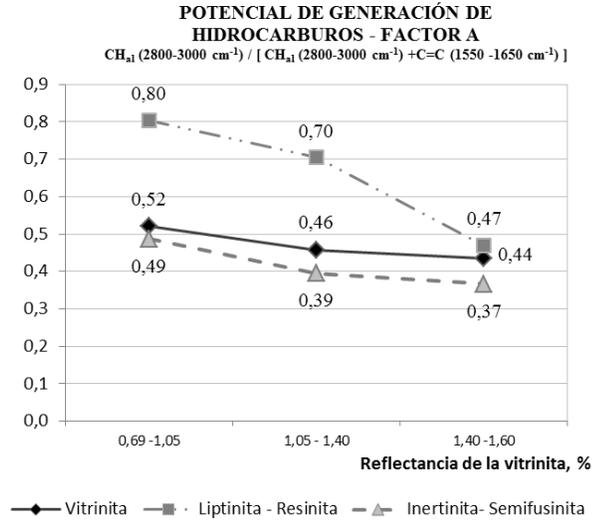
La semifusinita, maceral del grupo de la inertinita, posee en los carbones estudiados, mayores valores en las relaciones de la longitud de las cadenas alifáticas (CH_2/CH_3), que puede explicar el comportamiento plástico de éste maceral y que lo hace reactivo durante el proceso de carbonización, adicional a el grado de condensación, DOC1 y DOC2, de las semifusinitas y vitrinitas, que es muy similar (figura 38).

FIGURA 38. Relaciones semi-cuantitativas de longitud de cadenas alifáticas y grado de condensación de los carbones del sinclinal Ch-L. **a.** Relación CH_2/CH_3 versus grupos macerales para carbones de diferentes rangos. **b.** Relación DOC1 versus grupos macerales para carbones de diferentes rangos. **c.** Relación DOC2 versus grupos macerales para carbones de diferentes rangos.



El alto contenido de componentes alifáticos en la liptinita y en especial en la resinita, de largas cadenas de carbono, en los carbones bituminosos de menor rango, otorgan una alta fluidez y de acuerdo con Y. Chen, Caro, Mastalerz, Schimmelmann, & Blandón (2013) una alta potencia de generación de hidrocarburos a la resinita por encima de otros macerales, lo cual fue también observado en la presente investigación (figura 39).

FIGURA 39. Relación del Factor A versus vitrinita, liptinita y semifusinita para carbones de diferentes rangos.



4. CAPÍTULO 4: ANÁLISIS MULTIVARIABLE Y RELACIÓN DE LOS CARBONES BITUMINOSOS DEL SINCLINAL CH-L FRENTE A LOS CARBONES DEL MISMO RANGO EN CANADÁ Y OTROS PAÍSES

4.1 INTRODUCCIÓN

Cuatro importantes observaciones han sido realizadas en el estudio de la máxima fluidez de los carbones del sinclinal Ch-L. Primero, la clasificación por rango de los carbones, con base en la reflectancia media aleatoria de la vitrinita (R_o), según ISO 11760, y con base en la materia volátil en base seca libre de materia mineral (MV_{bslmm}), según ASTM D388, tienen una fuerte correspondencia, con regresiones lineales negativas y coeficientes de correlación (R) de -0.97 y coeficiente de determinación (R^2) de 0.94 , para carbones con valores de R_o entre 0.69 y 1.60 % y de MV_{bslmm} entre 17 y 40 %. Segundo, la fluidez máxima (MF) de los carbones es dependiente del rango de los carbones, con regresiones lineales negativas con la reflectancia media aleatoria de la vitrinita (R_o) y regresiones lineales positivas con la materia volátil en base seca libre de materia mineral (MV_{bslmm}); siendo la regresión que presenta el mejor coeficiente de correlación ($R=-0.90$), la que relaciona MF y R_o , en muestras con contenidos de cenizas menores a 12 %. Tercero, en el estudio de la química orgánica de los grupos macerales, la aromatización de la vitrinita tiene una fuerte influencia en la fluidez máxima, con el aumento del rango, aumentan los componentes aromáticos en relación con los componentes alifáticos, y disminuye la MF de los carbones, en regresión lineal negativa con un factor de determinación (R) de -0.85 . Cuarto, el contenido de liptinita y su relación con la fluidez máxima (MF) permitió identificar dos poblaciones con comportamientos diferentes, una con MF menor a 1000 ddpm, contenido de liptinita menor a 2 %, y R_o mayor a 1.05 %, y otra con MF mayor a 1000 ddpm, liptinita entre 2 y 14 %, y R_o menor o igual a 1.05 %. Adicional la división de los carbones en dos poblaciones con base en el contenido de liptinita, R_o y MF , tiene una fuerte correspondencia con la división estratigráfica de los dos miembros de la Formación Guaduas en donde fueron colectadas las muestras, Miembro Inferior (K2E1g1) y Miembro medio (K2E1g2), en especial en el sector Samacá.

4.2 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

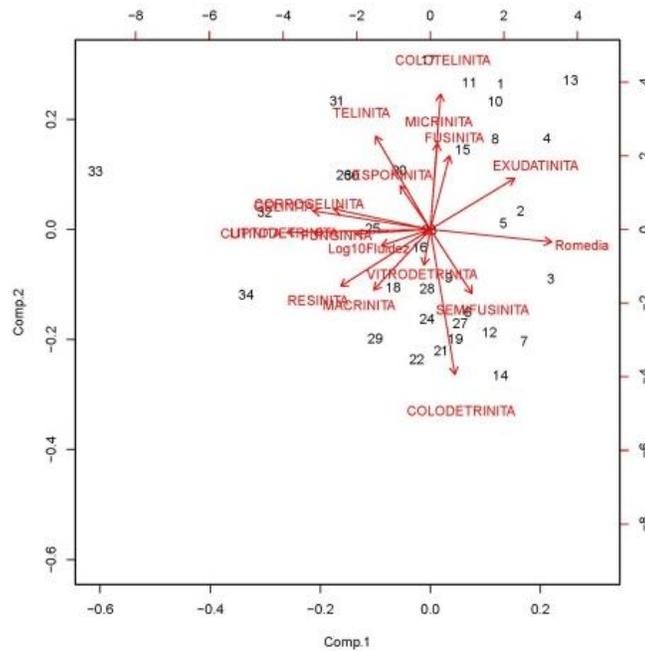
A partir de la matriz de datos del presente proyecto, en donde 148 variables fueron obtenidas para cada una de las 64 muestras (información primaria), entre datos de localización, estructurales, estratigráficos, mineros, análisis próximos, tecnológicos, petrográficos, y de química orgánica; variables de caracterización química y petrográfica fueron seleccionadas como predictoras de la fluidez máxima de los carbones del sinclinal Ch-L, realizándose un análisis de variables usando un único valor para cada una de las propiedades, mediante el uso del software R Studio, técnica estadística que permitió reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos a partir de una matriz de covarianza o matriz de coeficientes de correlación. Esta transformación lineal que escoge un nuevo sistema de coordenadas para el conjunto original de datos en el cual la varianza de mayor tamaño del conjunto de datos es capturada en el primer eje, llamado el Primer Componente Principal, la segunda varianza más grande es el segundo eje, y así sucesivamente (Davis, 2002).

El Análisis de Componentes Principales (ACP) se realizó para todas las variables de los análisis petrográficos y químicos obtenidos de las 64 muestras analizadas del presente estudio; en donde a través de un *Biplot*, se identifican las variables que tienen mayor relación con la variable de interés, en este caso la fluidez máxima (MF) expresada en valores de \log_{10} ; la mayor relación se define por la proximidad de estas variables con el componente o eje que contiene la variable de interés. De acuerdo con las afirmaciones establecidas en la introducción en relación con el contenido de liptinita y su relación con la fluidez máxima (MF), se dividió la población total en dos, una con liptinita menor a 2 % y Ro mayor a 1.05 % y otra con liptinita igual o mayor a 2 % y Ro igual o menor a 1.05 %. En todos los casos se trabajó con muestras con cenizas en base seca menor o igual a 12 %.

4.2.1 Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita $\geq 2\%$ y $R_o \leq 1.05\%$

El primer ACP se realizó con el $\log_{10}MF$ con R_o y los macerales (figura 40), en donde para 34 muestras se calculó el modelo matemático, presentando residuales entre -0.7 y $+0.7$ y obteniéndose que las variables que tienen relación con el componente 1 que contiene el $\log_{10}MF$, son R_o , corpogelinita, gelinita, resinita, cutinita, litptodetrinita, y funginita; de las cuales regresión lineal existe con R_o y resinita.

FIGURA 40. Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita $\geq 2\%$ y $R_o \leq 1.05\%$. Primer modelo.



El segundo ACP se evaluó R_o y los grupos macerales, no observándose una relación entre las variables (figura 41). El tercer ACP se analiza con R_o y las relaciones químicas de micro-FTIR de la vitrinita, seleccionándose por relación con la componente 1, R_o , Vitrinita AR1, Vitrinita AR2, y Vitrinita CH_2/CH_3 , con éstas variables el modelo matemático presenta residuales entre $+0.6$ y -0.6 . A partir del ACP se seleccionaron las variables de mejor correlación con el $\log_{10}MF$, siendo R_o , Resinita, Vitrinita AR1, Vitrinita AR2, y Vitrinita CH_2/CH_3 (figura 42).

FIGURA 41. Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita $\geq 2\%$ y $R_o \leq 1.05\%$. Segundo modelo.

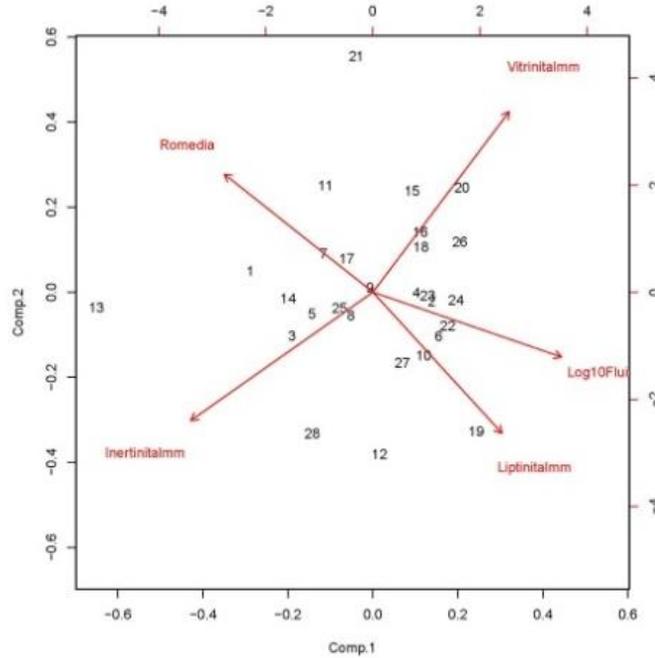
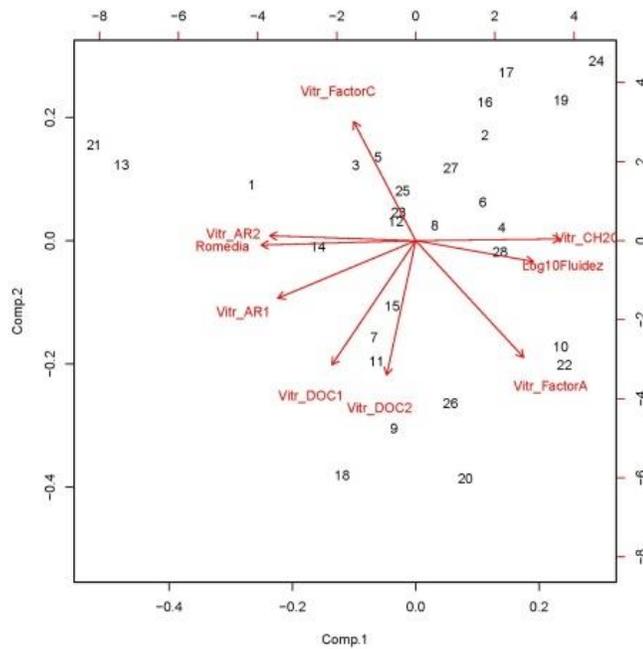


FIGURA 42. Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita $\geq 2\%$ y $R_o \leq 1.05\%$. Tercer modelo.



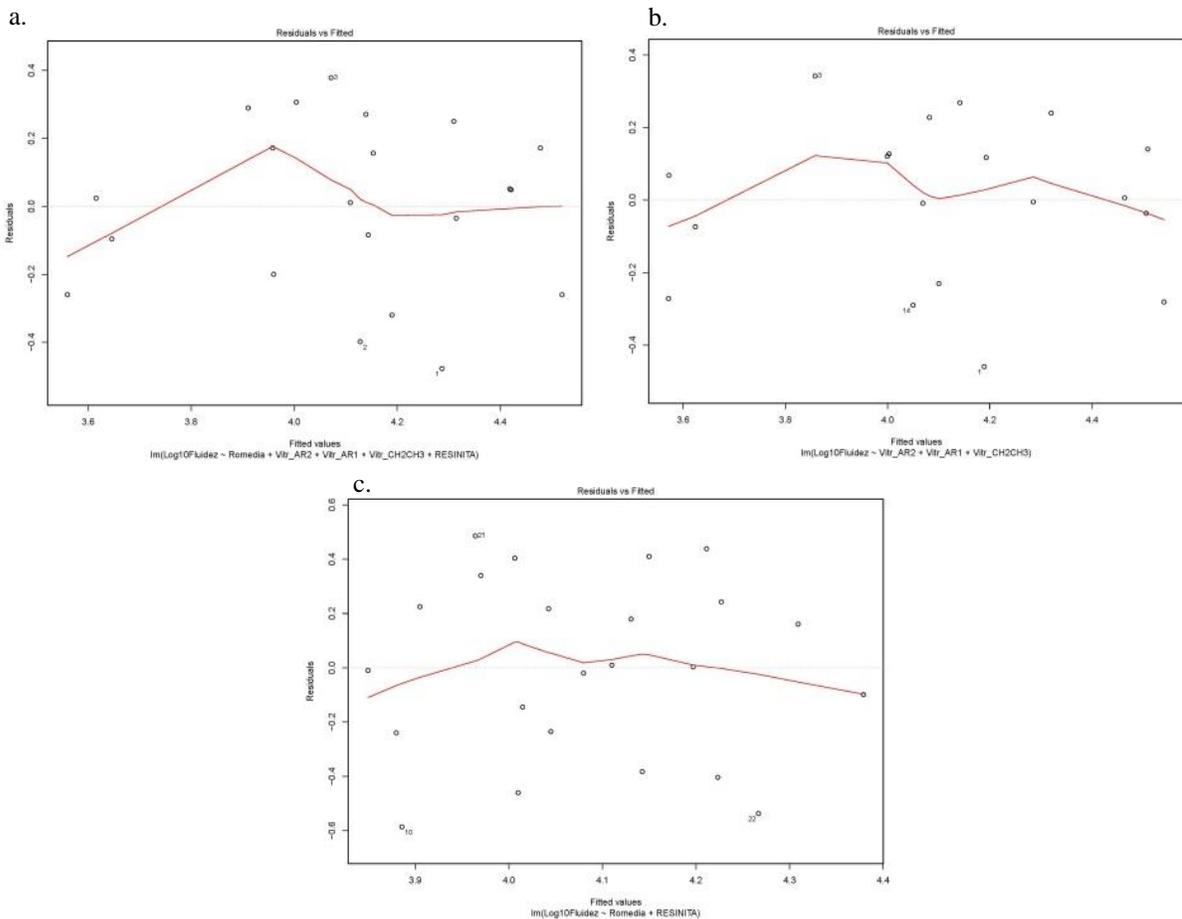
Los modelos matemáticos al integrar las variables petrográficas y químicas dieron residuales de -0.47 y +0.37 (Eq. 3), y al aplicar solo variables químicas el modelo (Eq. 4) las residuales son de -0.45 y +0.38, y cuando se aplican solo variables petrográficas (Eq. 5) las residuales son de -0.60 y +0.45.

$$\log MF = 4.022 + 0.915Ro - 2.900VitrAR2 - 4.156VitrAR1 + 0.527VitrCH2/CH3 + 0.030Resinita \quad \text{Eq.3}$$

$$\log MF = 5.308 - 3.196VitrAR2 - 3.276VitrAR1 + 0.373VitrCH2/CH3 \quad \text{Eq.4}$$

$$\log MF = 4.734 - 0.965Ro - 0.115Resinita \quad \text{Eq.5}$$

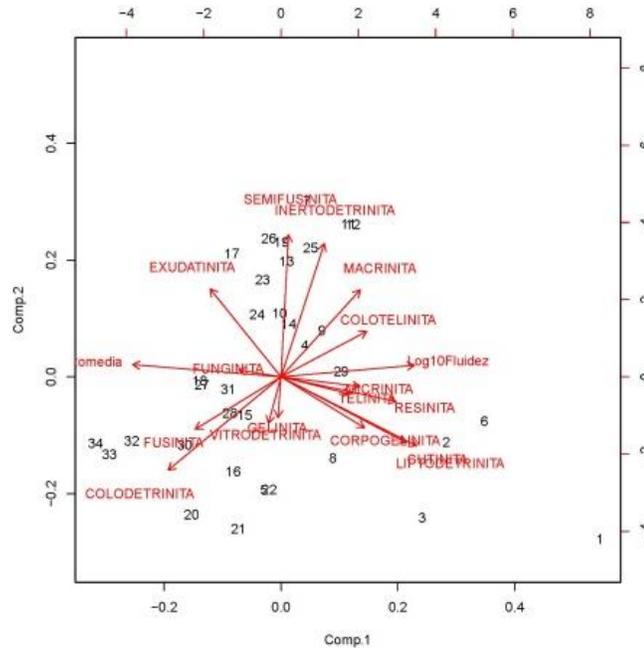
FIGURA 43. Análisis de Residuales para las ecuaciones Eq. 2 (a.), Eq. 3 (b.) y Eq. 4 (c.), para carbones con liptinita $\geq 2\%$ y $Ro \leq 1.05\%$



4.2.2 Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita < 2 % y Ro < 1.05 %

El ACP del \log_{10} de la Fluidez Máxima (\log_{10} MF) con los parámetros petrográficos de Ro y macerales, presentaron residuales de -1.23 y +0.48 para 34 muestras, en donde se identifican Ro, Micinita, Telinita, Funginita, y Resinita, como las variables que tienen relación con el componente 1, que contiene a el \log_{10} MF (figura 44), de las cuales la resinita y Ro presentan una regresión lineal con la variable de interés.

FIGURA 44. Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita < 2 % y Ro > 1.05 %. Primer modelo.



El segundo ACP de los grupos macerales y Ro con el \log_{10} MF, identifica a la liptinita y Ro como las variables que más tienen relación (figura 45), con residuales entre -1.27 y +0.69. El tercer ACP que analiza Ro y las relaciones químicas de micro-FTIR de la vitrinita con el \log_{10} MF, presentando residuales de -0.66 y +1.19, y las variables que tiene relación con el el \log_{10} MF son Ro, Vitrinita AR1, Vitrinita AR2, y Vitrinita CH₂/CH₃ (figura 46).

FIGURA 45. Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita < 2 % y Ro > 1.05 %. Segundo modelo.

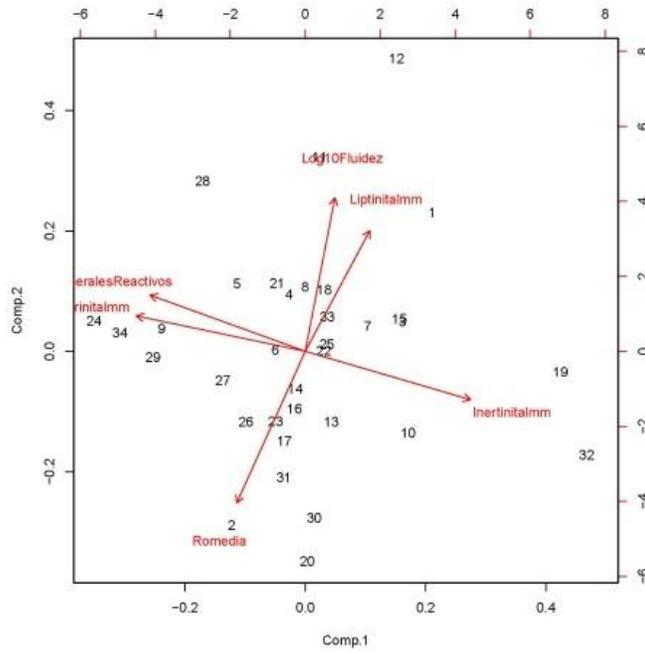
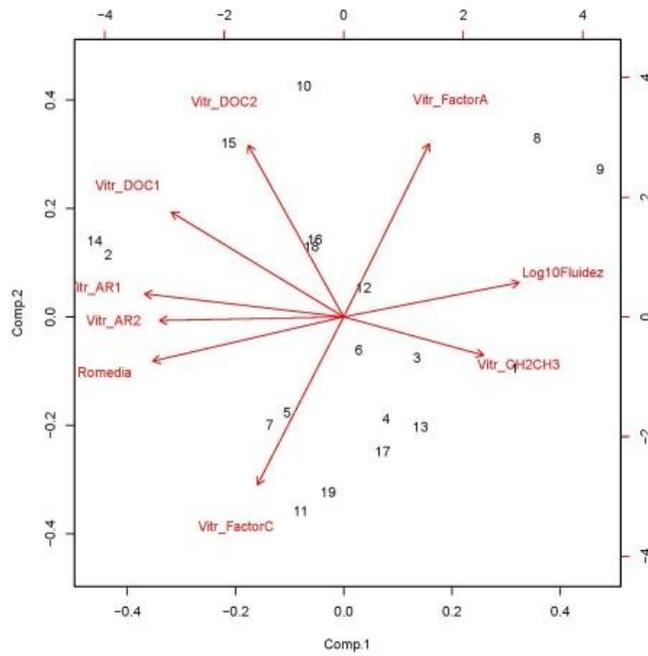


FIGURA 46. Análisis de Componentes Principales y Modelo Matemático para carbones con liptinita < 2 % y Ro > 1.05 %. Tercer modelo.



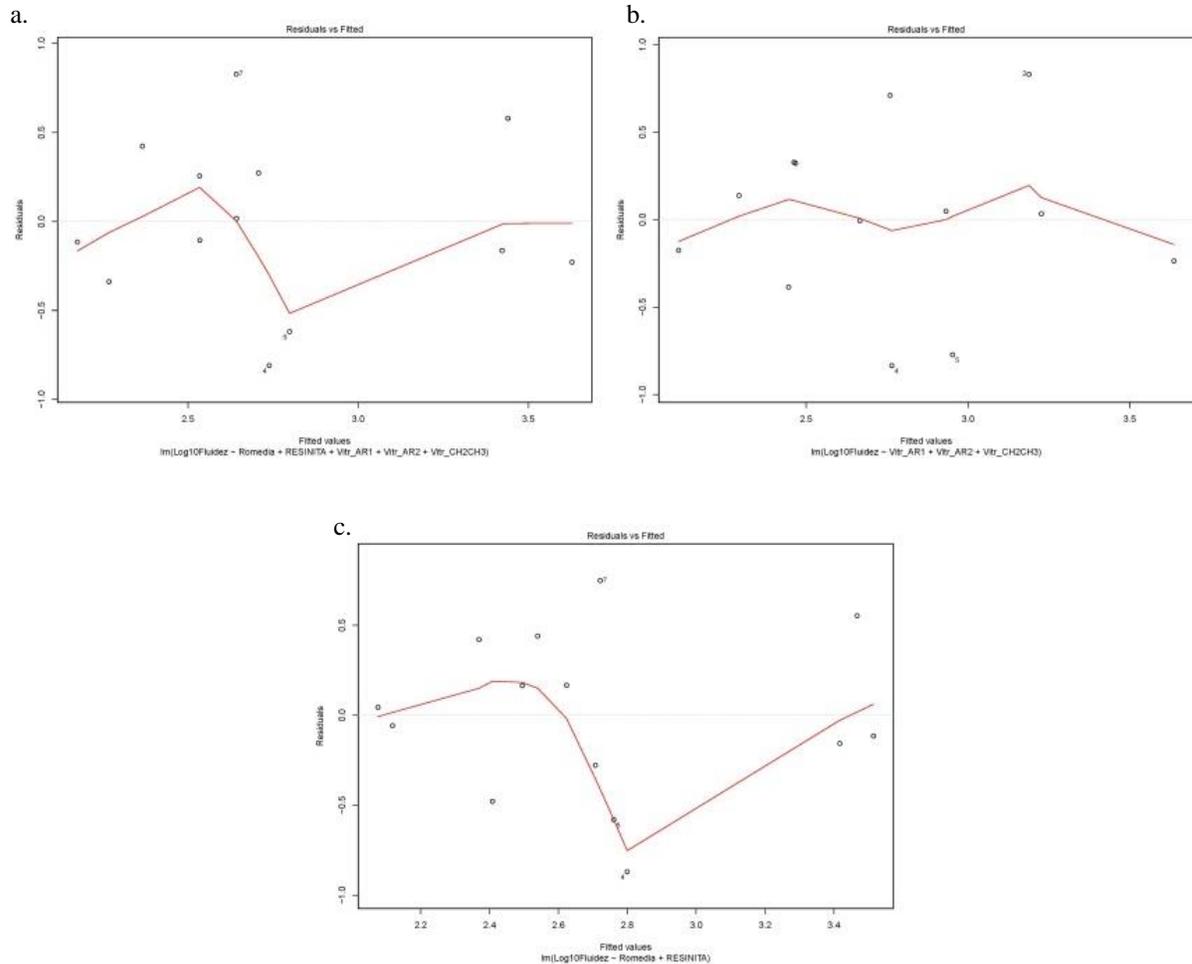
Tres modelos matemáticos fueron calculados como predictores del $\log_{10}MF$. 1. Con variables petrográficas y químicas (Eq. 6), con residuales entre +0.82 y -0.80 (figura 47, a), 2. Con variables de relaciones químicas de la vitrinita (Eq. 7), con residuales entre -0.83 y +0.71 (figura 47, b), y 3. Con variables solo petrográficas, R_o y resinita (Eq. 8).

$$\log MF = 7.790 - 2.997R_o - 0.644VitrAR2 - 7.22VitrAR1 + 0.307VitrCH2/CH3 + 0.050Resinita \quad \text{Eq.6}$$

$$\log MF = 4.764 - 0.933VitrAR2 - 18.077VitrAR1 - 0.144VitrCH2/CH3 \quad \text{Eq.7}$$

$$\log MF = 7.939 - 4.190R_o - 0.014Resinita \quad \text{Eq.8}$$

FIGURA 47. Análisis de Residuales para las ecuaciones Eq. 5 (a.), Eq. 6 (b.) y Eq. 7 (c.), para carbones con liptinita < 2 % y R_o > 1.05 %



La fluidez fue trabajada en \log_{10} con el fin de pasar del comportamiento exponencial a lineal en su relación con las otras variables, en todos los modelos matemáticos se concluye que el \log_{10} de la fluidez máxima es dependiente del rango, en este caso utilizada la Reflectancia media aleatoria de la vitrinita (R_o), del contenido de liptinita, en especial de resinita, y de la estructura química de la vitrinita, en especial de su relación de aromáticos y alifáticos.

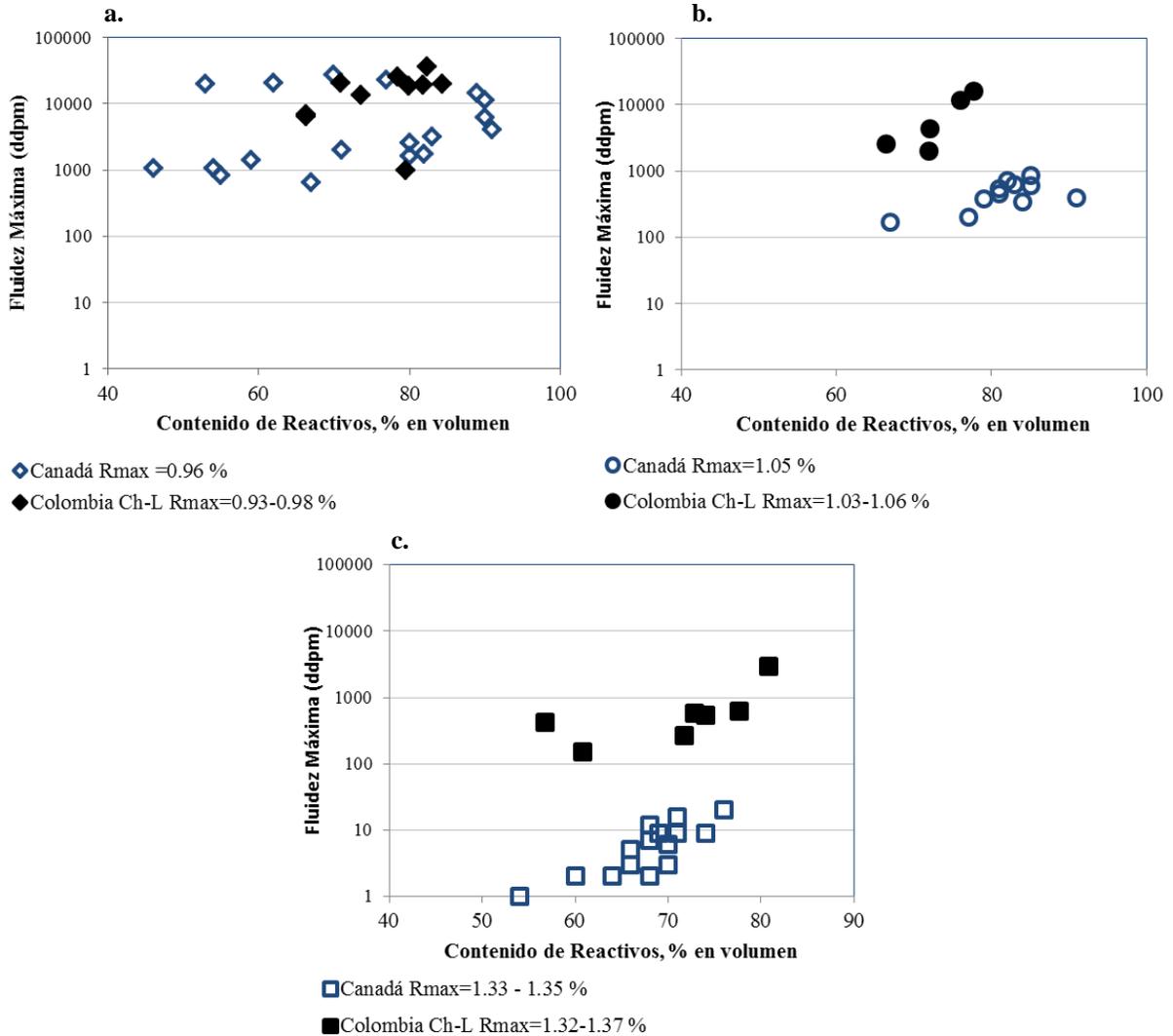
4.3 RELACIÓN DE LOS CARBONES DEL SINCLINAL CH-L FRENTE A LOS CARBONES DEL MISMO RANGO EN CANADÁ Y OTROS PAÍSES

4.3.1 Comparación de los carbones Colombianos del área de Ch-L con carbones del occidente Canadiense

Los principales depósitos de carbón en Canadá están localizados en la cuenca sedimentaria del occidente de Canadá, en las áreas de *Saskatchewan*, *Alberta* y *British Columbia*, carbones ligníticos, sub-bituminosos, bituminosos y antracíticos, de edades Jurásicos, Cretácicos y Paleógenos-Neógenos; los carbones bituminosos altos a bajos volátiles son de edades del Jurásico tardío al Cretácico. En el oriente de Canadá, carbones bituminosos del Carbonífero son explotados en *Nova Scotia* (Thomas, 2013).

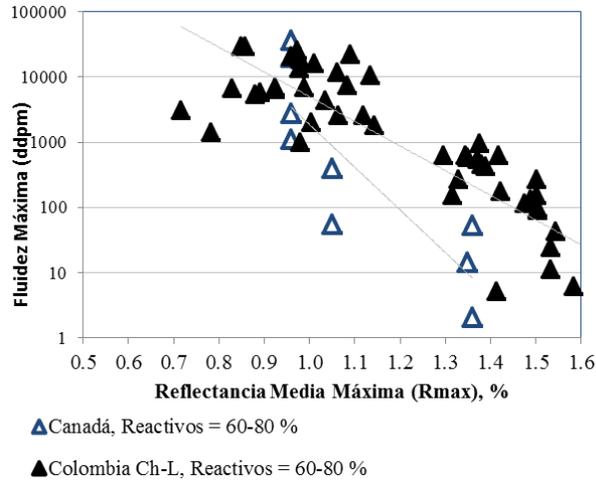
A constante rango de los carbones, la fluidez incrementa con el aumento del contenido de macerales reactivos como la resinita y disminuye con el aumento de la Reflectancia Media Máxima (R_{max}); la R_{max} de los carbones del sinclinal Ch-L fue calculada a partir de la fórmula $R_{max} = -0.034 + (1.09 \times R_o)$ según la norma ASTM D2798 (2011). El comportamiento de los carbones del occidente de Canadá y del sinclinal Ch-L en Colombia, presentan algunas similitudes, como: 1) En los bituminosos C, de $R_{m\acute{a}x} = 0.93-0.98$ %, la fluidez no depende del contenido de reactivos, 2) En los bituminosos B de $R_{m\acute{a}x} = 1.03-1.06$ % y de $R_{max} = 1.33-1.35$, la fluidez presenta un incremento a medida que aumenta el contenido de reactivos. La fluidez de los carbones bituminosos B, es más alta en los carbones Colombianos frente a los del occidente Canadiense. Figura 48.

FIGURA 48. Relación de la fluidez máxima y el contenido de reactivos, a rango constante, modificado de Ryan et al. (1998). **a.** Carbones con Rmax entre 0.93 y 0.98 %. **b.** Carbones con Rmax entre 1.03 y 1.06 %. **c.** Carbones con Rmax entre 1.32 y 1.37 %.



Al comparar la fluidez en relación con la Rmax de los carbones del occidente Canadiense y los Colombianos, a contenidos de reactivos entre 60 y 80%, se observa la mayor fluidez de los carbones Colombianos, en donde para Rmax por debajo de 1.1 %, la fluidez es igual o mayor a 1000 ddp (figura 49). El intervalo de la temperatura de fluidez disminuye al incrementar el rango en los carbones bituminosos B de Rmáx=1.03-1.06 % y de Rmax=1.33-1.35 % el intervalo de fluidez varia en relación al contenido de reactivos.

FIGURA 49. Relación de la fluidez máxima y el rango, a constante volumen de reactivos, entre 60 y 80 %, modificado de Ryan et al. (1998).

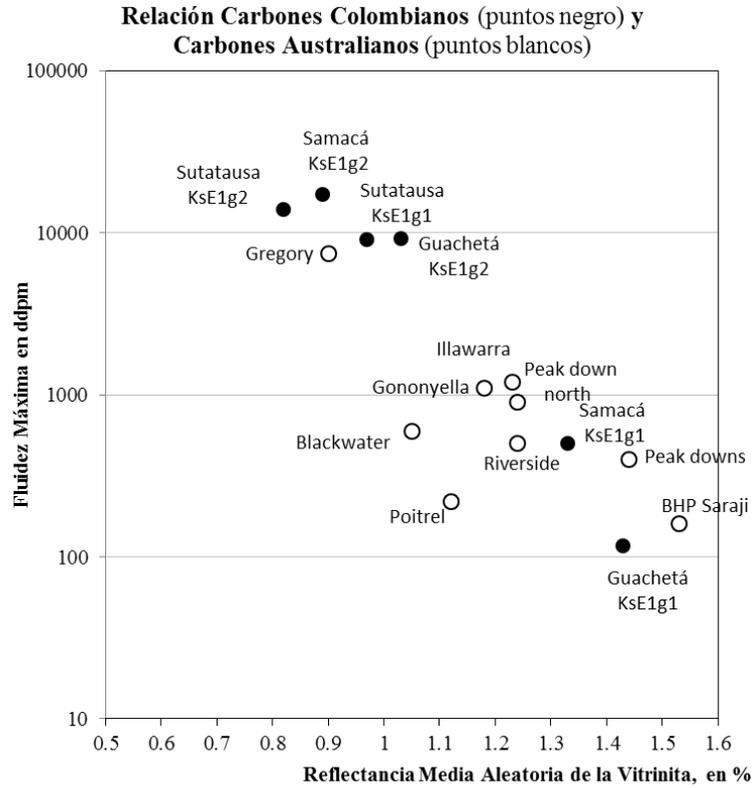


4.3.2 Comparación de los carbones Colombianos del área de Ch-L con carbones Australianos

Australia contiene carbones bituminosos de edades desde el Paleozoico al Cenozoico, localizados principalmente en la parte oriental de Australia; la cuenca de *Sydney* en *New South Wales*, es la más importante área de producción, las formaciones superiores tienen de 14 a 40 mantos, con espesores que alcanzan hasta 10 m de espesor y presentan muy poca afectación estructural; hacia el oeste se presenta afectación por intrusiones ígneas, las cuales aunque han generado incrementos en el rango de los carbones, también han destruido extensas reservas (Thomas, 2013).

Al comparar la media de los carbones colombianos del sinclinal Ch-L por sectores y miembros estratigráficos con los Carbones Australianos (figura 50), se observa que en el miembro inferior (KsE1g1) de Guachetá y Samacá se presentan carbones bituminosos medio a bajos volátiles con fluidez máxima menor a 1000 ddpm, mientras que los del miembro medio (Ks2E1g2) son carbones principalmente bituminosos altos volátiles con fluidez mayor a 100 ddpm y los de Samacá y Sutatausa con medias por encima de 10000 ddpm; mientras los carbones de Australia son principalmente medio a bajos volátiles con fluidez, entre 100 y 1200 ddpm, solo el carbón de Gregory presenta fluidez de 7500 ddpm y corresponde a un bituminoso alto volátil.

FIGURA 50. Relación de carbones Colombianos y Australianos por sectores y miembros estratigráficos (BHPbilliton, 2016)

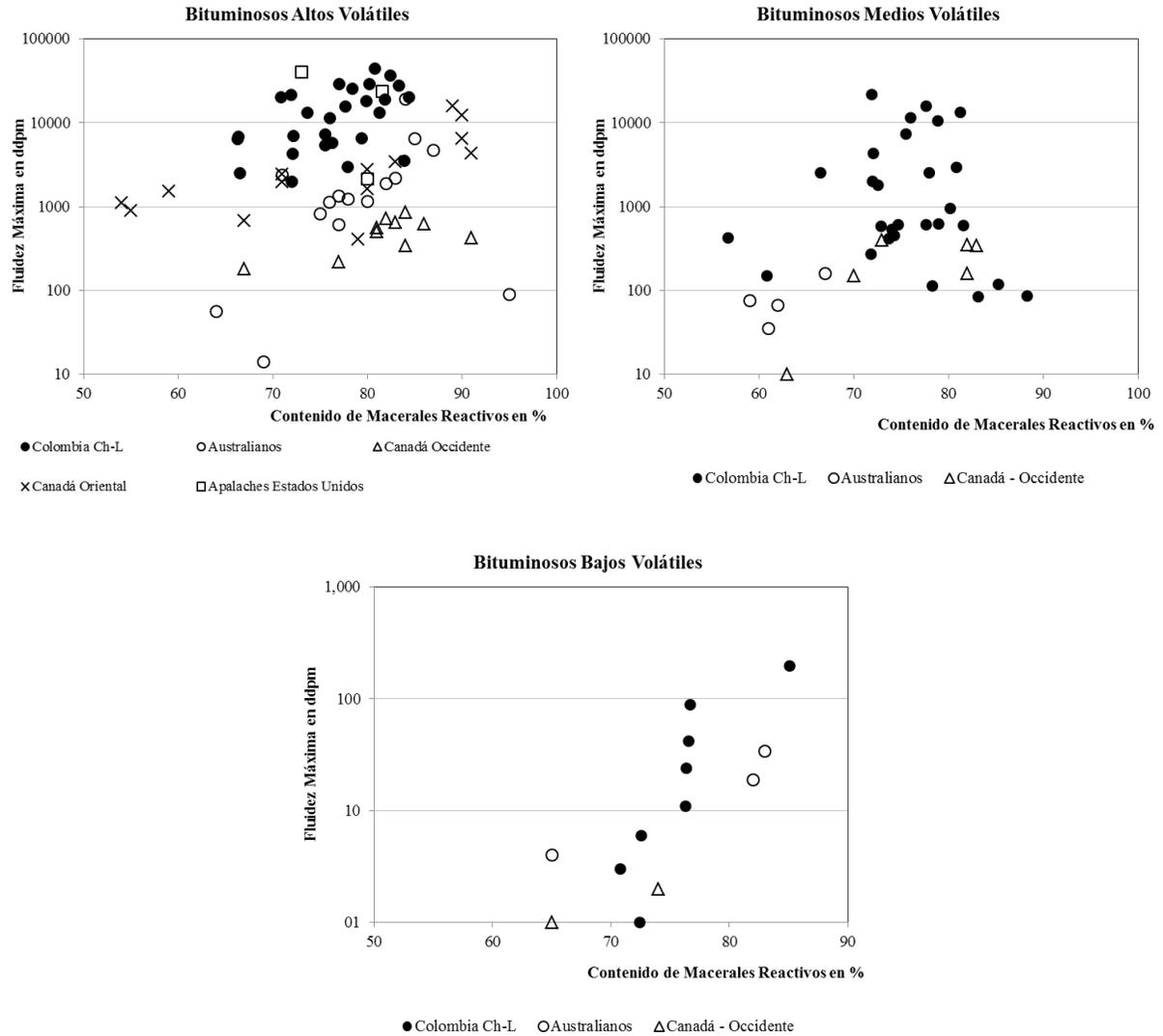


4.3.3 Comparación de los carbones Colombianos del área de Ch-L con carbones Canadienses, Australianos, de Estados Unidos

Los carbones Colombianos de Ch-L son comparados con carbones Canadienses, Australianos y de Estados Unidos, a igual rango (figura 51), observándose: 1. En el caso de los Bituminosos Altos Volátiles, los carbones Colombianos presentan una fluidez similar a los carbones de los Apalaches en Estados Unidos, y con respecto a los otros carbones, Australianos y Canadienses, los carbones Colombianos tienen valores más altos de fluidez, siempre por encima de 1000 ddpm y que muestra un incremento a medida que aumenta el contenido de reactivos; Según Price & Gransden (1987) los carbones de similar rango de la costa occidental de Canadá presentan generalmente menos fluidez que los de la costa oriental de Estados Unidos, parte de la razón es porque generalmente tienen menos contenido de vitrinita, y la vitrinita tiene menor contenido de hidrógeno. 2. En los carbones Bituminosos Medios volátiles, la fluidez de los carbones Colombianos es más alta que los Australianos y Canadienses, sin embargo se observa una

gran variabilidad en la fluidez, que va entre 100 y 15000 ddpm. 3. En los carbones Bituminosos Bajos Volátiles, la fluidez en general está por debajo de 100 ddpm, solo se presenta un dato de Colombia que está con una fluidez de 196 ddpm.

FIGURA 51. Relación de la fluidez máxima con el contenido de reactivos en carbones Bituminosos Altos, Medios y Bajos Volátiles, modificado de Ryan et al. (1998).



5. CONCLUSIONES

Los carbones del sinclinal Ch-L, de edad K-T, en la cuenca de la Cordillera Oriental de Colombia, alcanzaron rango medio, de bituminosos C (altos volátiles) a bituminosos A (bajos volátiles), en dos etapas de carbonificación, una primera etapa por enterramiento anterior al levantamiento, basado en el comportamiento de las líneas de iso-reflectancia, de R_o entre 0.7 a 1.6, en la misma dirección de los planos de estratificación, y con locales desplazamientos relacionado con fallas locales, y una segunda etapa de carbonificación por plegamiento y fallamiento, evidenciado por los elevados gradientes paleogeotermales de $92\text{ }^\circ\text{C/Km}$, así como la variación lateral y hacia profundidad de los valores de R_o para un mismo manto, etapa que pudo alcanzar su máxima *timing* durante la orogenia Andina, en el Mioceno medio.

Los procesos de carbonificación por enterramiento y tectonismo son una explicación de los altos valores de los gradientes paleogeotermales encontrados en el sinclinal, que van desde $62\text{ }^\circ\text{C/Km}$ en el sector sur hasta $92\text{ }^\circ\text{C/Km}$ en los sectores medio y norte, en comparación con el gradiente actual de $52.24\text{ }^\circ\text{C/Km}$; la afectación por fallas y plegamientos es más fuerte hacia los sectores medio y norte, y son la explicación de la variación de rango del carbón, encontrándose en Guachetá, los valores más altos de las temperaturas de carbonificación, T_{max} de $173.13\text{ }^\circ\text{C}$ ($R_o = 1.60$), que dieron lugar a carbones Bituminosos A (Bituminosos Bajos Volátiles).

Los coeficientes de determinación (R^2) para las regresiones lineales de las paleogeotermas, obtenidos en el sinclinal Ch-L, están en el rango entre 0.82 y 0.94, el valor más alto en Sutatausa, que significa que el 94 % de la variación de la reflectancia (R_o) está en función de la profundidad, donde el enterramiento fue el principal factor de carbonificación, a diferencia de los sectores medio y norte (Guachetá y Samacá), donde el plegamiento y fallamiento incrementó los gradientes paleogeotérmicos.

En los sectores centro y norte del sinclinal Ch-L, los mantos de carbón varían de rango con la profundidad, para un mismo manto los valores de R_o aumentan con el avance de la explotación, en especial en el miembro inferior de la Formación Guaduas (K2E1g1), donde mantos de carbón como Tesoro, Tesorito, y las Cuartas, se presentan como bituminosos B (medios volátiles) con valores de R_o de 1.01 % a profundidades entre 2600 y 2700 msnm, pasando a bituminosos A (bajos volátiles) con valores de R_o mayores de 1.40 % a profundidades entre 2550 y 2400 msnm.

Los carbones del sinclinal Ch-L son de rango medio, bituminosos, los cuales desarrollan una fase plástica cuando son sometidos a temperaturas entre 300 y 550°C (plastómetro *gieseler*), con valores de fluidez máxima (MF) entre 44662 ddpm en los carbones de menor rango, los bituminosos C (altos volátiles) hasta valores menores de 100 ddpm en los carbones de mayor rango, los bituminosos A (bajos volátiles). Así como la fluidez máxima es dependiente del rango del carbón, también son dependientes la temperatura de la fluidez máxima y el intervalo de temperatura de la fase plástica, que para los carbones del sinclinal la temperatura de MF está en el intervalo entre 430 y 471 °C y el intervalo de la fase plástica entre 48 y 128 °C, los valores más altos en los carbones de menor rango y los más bajos en los carbones de mayor rango, respectivamente.

En el área de Ch-L, la fluidez máxima (MF) disminuye regionalmente de sur a norte, los carbones de mayor fluidez (> 30000 ddpm) están en Sutatausa al sur del sinclinal y los de menor fluidez (< 100 ddpm) están hacia el norte; la fluidez presenta una tendencia inversa con el rango, los carbones estratigráficamente ubicados en la base de la Formación Guaduas, miembro inferior tienen mayor rango y por ende menor fluidez que los del miembro medio.

La fluidez máxima de los carbones colombianos de Ch-L está controlada por el rango y tipo de los carbones; rango en términos de Reflectancia de la vitrinita y grado de acuerdo a la composición maceral y química orgánica maceral. En cuanto a la composición maceral, la liptinita ejerce un control primario del comportamiento plástico (fluidez) de los carbones del área de Ch-L, dividiendo la población total en dos; una población de carbones con contenidos de liptinita menores a 2 %, Ro mayores a 1.05 % y la segunda población de carbones de rango bituminoso bajo, con Ro menor o igual a 1.05 %, con contenidos de liptinita entre 2 y 14 %, y un comportamiento de fluidez mayor a 1000 ddpm. En el estudio de la química orgánica de los grupos macerales, la aromatización de la vitrinita tiene una fuerte influencia en la fluidez máxima, con el aumento del rango, aumentan los componentes aromáticos en relación con los componentes alifáticos, y disminuye la MF de los carbones, en regresión lineal negativa con un factor de correlación (R) de -0.85.

En la presente investigación se determinó que los carbones bituminosos C (altos volátiles) Colombianos de Ch-L, alcanzan valores de Ro de hasta 1.05 %, manteniendo propiedades homogéneas de la química orgánica y comportamiento termoplástico de alta fluidez, mayores a 1000 ddpm. En contraste los carbones bituminosos A (bajos volátiles) están en el intervalo entre 1.40 y 1.60 %, presentando por encima de 1.48 % en Ro, valores de fluidez máxima menores a 10 ddpm.

Clasificación Carbones norma (ISO 11760, 2005)	Contenido de Liptinita (% en vol.)	Ro, en %	Relación de Aromaticidad – AR1 de la Vitrinita Media	Intervalo de Máxima Fluidez ddpm (log ₁₀ ddpm)	Rango de fluidez (°C)	Temperatura de la Máxima Fluidez (°C) - Media
Bituminoso C (BAV)	2-14	0.69 -1.05	0.02	1000 – 100000 (3 – 5)	80 - 125	438
Bituminoso B (BMV)	< 2	1.05-1.40	0.07	10 – 15000 (1 – 4)	50 - 120	458
Bituminoso A (BBV)	< 1	1.40-1.60	0.10	Menor a 300 (Menor a 2.5)	Menor a 95	467

La dependencia de la fluidez del rango, en términos de reflectancia de la vitrinita, de la composición y de la química orgánica fue confirmada mediante el análisis estadístico de componentes principales y los modelos matemáticos obtenidos para las dos poblaciones de carbones. En los modelos matemáticos las variables con mayor peso fueron las relaciones químicas de la vitrinita, en especial la de aromaticidad 1 (AR1), que muestra entre más altos valores, mayor contenido de componentes aromáticos (3000-3100 cm⁻¹) en relación con los componentes alifáticos (2800-3000 cm⁻¹) en el maceral. La Eq. 6 es para los carbones con Ro entre 0.69 - 1.05 %, y la Eq. 7 para carbones con Ro entre 1.05 y 1.60 %.

$$\log MF = 4.022 + 0.915Ro - 2.900VitrAR2 - 4.156VitrAR1 + 0.527VitrCH2/CH3 + 0.030Resinita \quad \text{Eq. 9}$$

$$\log MF = 7.790 - 2.997Ro - 0.644VitrAR2 - 7.22VitrAR1 + 0.307VitrCH2/CH3 + 0.050Resinita \quad \text{Eq. 10}$$

Al comparar la fluidez de los carbones Colombianos de Ch-L con carbones Canadienses, Australianos y de Estados Unidos, se observó que a igual rango y similares proporciones de macerales reactivos, los carbones Colombianos bituminosos altos volátiles tienen una fluidez similar a los carbones de los Apalaches en Estados Unidos, en el rango entre 1000 y 100000 ddpm, y con respecto a los otros carbones de Canadá y Australia, los bituminosos altos y medios volátiles Colombianos están por encima en fluidez máxima, en el caso de los medios volátiles, los Colombianos llegan hasta 15000 ddpm, en tanto que los de Canadá y Australia, siempre están por debajo de 1000 ddpm; al comparar el comportamiento termoplástico de los bituminosos bajos volátiles, no se presentan diferencias notorias, ya que la mayoría de estos carbones están por debajo de 100 ddpm en fluidez.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (ICCP), I. C. for C. P. (1963). *International Handbook of Coal Petrography* (2nd ed.). P: CNRS.
- (ICCP), I. C. for C. P. (1976). *International Handbook of Coal Petrography* (2nd supplé). Paris: CNRS.
- (ICCP), I. C. for C. P. (1993). *International Handbook of Coal Petrography* (3rd supplé). University of Newcastle on Tyne (England).
- Ajiaco Castro, F. S. (2011). *Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico*. Universidad Nacional de Colombia.
- Alarcon, G. (2011). *Efecto de los parámetros reológicos y petrográficos del carbón en la calidad del coque metalúrgico*. Universidad Nacional de Colombia.
- Alfaro, C., Alvarado, I., Quintero, W., Hamza, W., Vargas, C., & Briceño, L. (2009). *Mapa Preliminar de Gradientes Geotermicos en Colombia*. Bogotá: INGEOMINAS & ANH.
- Amaya, E., Mariño, J., & Jaramillo, C. (2010). Litofacies Y Ambientes De Acumulación De La Formación Guaduas En La Parte Central De La Cordillera Oriental – Implicaciones Paleogeográficas. *Boletín de Geología*, 32, numero(enero-junio 2010), 13–25.
- Ammosov, I. I., Eremin, I. V., Sukhenko, S. F., & Shurkova, L. S. (1957). Calculation of coking changes on basis of petrographic characteristics of coals. *Coke Chem. U.S.S.R.*, 2, 9–12.
- ASTM (American Society for Testing Materials). (2014). Standard test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods. (pp. 1–7). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D4239.
<https://doi.org/10.1520/D4239-14.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D2013. (2012). Standard Method of Preparing Coal Samples for Analysis 1 (pp. 1–19). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D2013/2013M. <https://doi.org/10.1520/D2013>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D2639. (2013). Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer (pp. 1–6). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D2639/D2639M. <https://doi.org/10.1520/D2639>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D2797/D2797M. (2011a). Standard Practice for Preparing Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light (Vol. D2797/D279, pp. 6–11). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D2797.
<https://doi.org/10.1520/D2797>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D2797/D2797M. (2011b). Standard Practice for

- Preparing Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light (pp. 6–11). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D2797.
<https://doi.org/10.1520/D2797>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D2798. (2011). Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal (pp. 1–5). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D2798. <https://doi.org/10.1520/D2798-11A.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D2799. (2013). Standard Test Method for Microscopical Determination of the Maceral Composition of (pp. 1–5). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D2799. <https://doi.org/10.1520/D5061-07.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D3172. (2013). Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke (pp. 1–2). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D3172. <https://doi.org/10.1520/D3172-13.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D3173. (2011). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke 1 (pp. 1–3). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D3173. <https://doi.org/10.1520/D3173-11.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D3174. (2012). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal (pp. 1–6). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D3174. <https://doi.org/10.1520/D3174-12.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D3175. (2011). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke (p. 6). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D3175. <https://doi.org/10.1520/D3175-11.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D3180. (2015). Standard Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to D 2013 Practice for Preparing Coal Samples for Analysis (pp. 1–6). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D3180.
<https://doi.org/10.1520/D3180-15.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D388. (2012). Standard Classification of Coals by Rank (pp. 1–7). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D388.
<https://doi.org/10.1520/D0388-12.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D4596. (2009). Standard Practice for Collection of Coal Samples of Coal in a Mine (pp. 1–3). West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM Internacional, Designation D596. <https://doi.org/10.1520/D4596-09.2>
- ASTM (American Society for Testing Materials) D720/D720M. (2015). Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal 1 (p. 6). Conshohocken, West: ASTM Internacional, Designation

D720/D720M. <https://doi.org/10.1520/D0720-91R10.2>

- Baker, C., & Pawlewicz, M. (1994). *Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories and Peak Temperatures. A Comparison of Methods*. Washington DC: American Chemical Society.
- BHPbilliton. (2016). Typical Properties - Coking Coals. Brisbane, Australia: BHPbilliton.
- Bray, R. J., Green, P. F., & Duddy, I. R. (1992). Thermal history reconstruction using Apatite Fission Track Analysis and vitrinite reflectance: a case study from the UK East Midlands and Southern North Sea. In R. F. P. Hardman (Ed.), *Exploration Britain: Geological insights for the next decade. Geological Society Special Publication 67*. London: UK: Geological Society.
- Chen, Y., Caro, L. D., Mastalerz, M., Schimmelmann, A., & Blandón, A. (2013). Mapping the chemistry of resinite, funginite and associated vitrinite in coal with micro-FTIR. *Journal of Microscopy*, 249, 1–13. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2012.03685.x>
- Chen, Y., Mastalerz, M., & Schimmelmann, A. (2012). Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 104, 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.09.001>
- Cooper, M. A., Addison, F. T., Alvarez, R., Coral, M., Graham, R. H., Haywar, A. B., ... Taborda, A. (1995). Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and middle Magdalena Valley, Colombia. *AAPG Bulletin*, 79 (10), 1421–1443.
- Crelling, J. C. (2008). Coal Carbonization. In *Applied Coal Petrology* (1st ed., pp. 174–192). Elsevier Ltd.
- Davis, J. (2002). *Statistics and Data Analysis in Geology* (2nd ed.). New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- De Porta, J. (1974). Lexique stratigraphique, Amérique Latine. Colombie (deuxième partie), Tertiaire et Quaternaire. *Centre National de La Recherche Scientifique, V*.
- Díez, M. A., Alvarez, R., & Barriocanal, C. (2002). Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology*, 50(1–4), 389–412. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00123-4](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00123-4)
- Duffy, J. J., Mahoney, M. R., & Steel, K. M. (2010). Influence of thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 1 - A study of single coals of various rank. *Fuel*, 89(7), 1590–1599. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.031>
- Fabre, A. (1981). *Geología de la Plancha 137 - El Cocuy (Departamento de Boyacá e Intendencia de Arauca)*. INGEOMINAS, Informe 1877. Bogotá, Colombia.
- Fuquen, J., & Osorno, J. (2005). *Geología de la plancha 190-Chiquinquirá*. Bogotá, Colombia.
- Gayo, F., García, R., & Díez, M. A. (2016). Modelling the Gieseler fluidity of coking coals modified by multicomponent plastic wastes. *Fuel*, 165, 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.053>

- Gómez, J. S., López, M. D., Manosalva, S. R., & Naranjo, W. E. (2016). Aportes a la determinación de paleoambientes, carbones del sinclinal Checua-Lenguazaque. Colombia. *Revista Ingeniería, Investigación Y Desarrollo*, 16(2), 32–42.
<https://doi.org/https://doi.org/10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5444>
- Green, P. F., Duddy, I. R., & Bray, R. J. (1995). Applications of Thermal History Reconstruction in inverted basins. In P. G. In: Buchanan, J.G. & Buchanan (Ed.) (pp. 149–165). Special Publications.
- Guatame, C. L., & Sarmiento, G. (2004). Interpretación del Ambiente Sedimentario de los Carbones de la Formación Guaduas en el Sinclinal Checua-Lenguazaque a partir del Análisis Petrográfico. *Geología Colombiana*, (29), 41–57.
- Guerrero, J., & Sarmiento, G. (1996). Estratigrafía Física, Palinológica, Sedimentológica y Secuencial del Cretácico Superior y Paleoceno del Piedemonte Llanero. Implicaciones en Exploración Petrolera. *Geología Colombiana*, 20, 3–35.
- Guo, Y., & Bustin, R. M. (1998). Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal. *International Journal of Coal Geology*, 36(3–4), 259–275. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(97\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(97)00044-X)
- Hernández, F., Valderrama, G., Blanco, G., Gonzalez, L. M., & Garcia, F. (1985). *Caracterización de Carbones Colombianos Zona Checua - Lenguazaque*. Bogotá: Instituto Nacional de Investigaciones Geológico Mineras - INGEOMINAS.
- Hettner, A. (1892). La Cordillera de Bogotá. Resultados de viajes y estudios, versión en español de Guhl, E. *Banco de La República*.
- Holstein, A., Bassilakis, R., Wójtowicz, M. A., & Serio, M. A. (2005). Kinetics of methane and tar evolution during coal pyrolysis. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30 II, 2177–2185.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.231>
- Hubach, E. (1957). Estratigrafía de la Sabana de Bogotá y alrededores. *Boletín Geológico*, Vol. V No. 2. Bogotá, Colombia: Ministerio de Minas y Petróleos.
- Iglesias, M. J., Jiménez, A., Laggoun-Defarge, F., & Suarez-Ruiz, I. (1995). FTIR study of pure vitrains and associated coals. *Energy & Fuels*, 9, 458–466.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). (1998). The new vitrinite classification (ICCP System 1994), 77(5), 349–358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). (2001). The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 80(June 2000), 459—471.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP). (1971). *International Handbook of Coal Petrography* (1st suppl). Paris: CNRS.
- ISO (International Organization For Standardization) 11760. (2005). Classification of coals (p. 9).

- Krevelen, D. Van. (1993). *Coal*. Elsevier.
- Kus, J., & Misz-Kennan, M. (2017). Coal weathering and laboratory (artificial) coal oxidation. *International Journal of Coal Geology*, 171, 12–36. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.11.016>
- Larsen, J., Green, T., & Kovac, J. (1985). The nature of the macromolecular network structure of bituminous coal. *The Journal of Organic Chemistry*, 50(24), 4729–4735.
- Laverde, F. (1979). *Espesor, estratigrafía y facies de la Formación Guaduas en algunos sitios del cuadrángulo K-11*. Universidad Nacional de Colombia.
- Liu, Z. (2014). Advancement in coal chemistry: structure and reactivity. *Sci Sin Chim*, 44, 1431–1438.
- Mariño, J. (2015). *Gas asociado al carbón. Geología, contenidos, reservas, minería y posibilidades en Colombia*. (Primera). Editorial UPTC.
- Mariño, J., Marshak, S., & Mastalerz, M. (2015). Evidence for stratigraphically controlled paleogeotherms in the Illinois Basin based on vitrinite-reflectance analysis: Implications for interpreting coal-rank anomalies. *AAPG Bulletin*, 99(10), 1803–1825. <https://doi.org/10.1306/04151513001>
- Mastalerz, M., & Bustin, M. (1995). Application of reflectance transform infrared spectrometry in studying coal macerals : comparison with other Fourier transform infrared techniques. *Fuel*, 74(4), 536–542.
- Mathews, J. P., & Chaffee, A. L. (2012). The molecular representations of coal - A review. *Fuel*, 96, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.025>
- MINERCOL - INGEOMINAS. (2004). *El Carbón Colombiano Recursos, Reservas y Calidad*. Ministerio de Minas y Energía, Instituto Colombiano de Geología y Minería - INGEOMINAS. Bogotá, Colombia.
- Nigrins, R., Herrera, B., & Blanco, G. (1975). *Cuenca carbonífera de Checua Lenguazaque* (Informe No). (INGEOMINAS, Ed.). Bogotá, Colombia.
- Nöth, S., Karg, H., & Littke, R. (2001). Reconstruction of Late Paleozoic heat flows and burial histories at the Rhenohercyan-Subvariscian boundary. *Int. J. Earth Science (Geol. Rundsch.)*, 90, 234–256.
- O’Keefe, J. M. K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W. A., Eble, C. F., ... Hower, J. C. (2013). On the fundamental difference between coal rank and coal type. *International Journal of Coal Geology*, 118, 58–87. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.08.007>
- Okolo, G. N., Neomagus, H. W. J. P., Everson, R. C., Roberts, M. J., Bunt, J. R., Sakurovs, R., & Mathews, J. P. (2015). Chemical-structural properties of South African bituminous coals: Insights from wide angle XRD-carbon fraction analysis, ATR-FTIR, solid state ¹³C NMR, and HRTEM techniques. *Fuel*, 158, 779–792. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.027>
- Orem, W. H., & Finkelman, R. B. (2003). Coal Formation and Geochemistry. In *Treatise on*

- Geochemistry* (pp. 191–222). Elsevier.
- Orrego-Ruiz, J. A., Cabanzo, R., & Mejía-Ospino, E. (2011). Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Coal Geology*, 85(3–4), 307–310. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.12.013>
- Painter, P. C., Starsinic, M., & Coleman, M. M. (1985). Determination of functional groups in coal by Fourier transform interferometry. In J. R. Ferraro & L. J. Basile (Eds.), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (pp. 169–240). New York: Academic Press.
- Pearson, D. E., & Grieve, D. a. (1985). Rank Variation, Coalification Pattern and Coal Quality in the Crowsnest Coalfield, British-Columbia. *Cim Bulletin*, 78(881), 39–46. Retrieved from //a1985atf7000004
- Pedraza, S., & Mariño, J. (2010). *Determinacion e Interpretacion de las Paleogeotermas de la parte Central de la Cordillera Oriental (Implicaciones en la calidad del carbón)*. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Sogamoso.
- Pedraza, S., & Mariño, J. (2016). Evaluación termal de 6 pozos de la parte central de la cordillera oriental (Colombia), a partir de paleogeotermas: implicaciones sobre la historia térmica y los hidrocarburos. *Ingeniería Y Competitividad*, 18.
- Pickel, W. (2015). *8th ICCP Course Organic Petrology for Industrial Applications. Vol. 1: Fundamental of Organic Petrology*. (International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), Ed.), New York (Vol. 1). Postdam.
- Price, J. T., & Gransden, J. F. (1987). Metallurgical Coals in Canada: Resources, Research, and Utilization. Canadian Centre for Mineral and Energy Technology.
- Renzoni, G., Rosas, H., & Etayo, F. (1983). *Mapa geológico de la Plancha 191 – Tunja*. Bogotá, Colombia.
- Rincón, M., Duarte, C., & Monroy, W. (2012). *Exploración gas metano asociado al carbón. Área Checua- Lenguazaque. Sector gmac boquerón de tausa-la pluma, cucunubá*. Bogotá.
- Rincón, M., Duarte, C., & Parra, F. (2013). *Exploración gas metano asociado al carbón. Área exploración gas metano asociado al carbón. Área Checua-Lenguazaque. Guachetá-Samacá*. Bogotá.
- Ryan, B., Gransden, J., & Price, J. (1998). Fluidity of western Canadian coals and its relationship to other coal and coke properties. *Geological Fieldwork. British Columbia Geological Survey*, 27-1-17.
- Sakurovs, R., Lynch, L., & Barton, W. (1993). Magnetic resonance of carbonaceous solids. In R. Botto & Y. Sanada (Eds.), *Advances in chemistry series*. (p. 229). Washington DC: American Chemical Society.
- Sarmiento-Rojas, L., Van Wees, J. D., & Cloethingh, S. (2006). Mesozoic transtensional basin history of

- the Eastern Cordillera, Colombian Andes: Inferences from tectonic models. *Journal of South American Earth Science*, 21, 383–411.
- Sarmiento, G. (1992). Estratigrafía y medios de depósito de la Formación Guaduas. *Boletín Geológico*, 32 (1), 1–44.
- Schapiro, N., & Gray, R. J. (1964). The use of coal petrography in coke-making. *Fuel*, 37, 234–242.
- Serio, M. A., Hamblen, D. G., Markham, J. R., & Solomon, P. R. (1987). Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory. *Energy Fuels*, 1(2), 138–152.
- Smędowski, Ł., & Piechaczek, M. (2016). Impact of weathering on coal properties and evolution of coke quality described by optical and mechanical parameters. *International Journal of Coal Geology*, 168, 119–130. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.08.005>
- Solomon, P. R. (1981). Coal structure and thermal decomposition. In B. Blaustein, B. Bockrath, & S. Friedman (Eds.), *New approaches in coal chemistry*. Washington DC: American Chemical Society.
- Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Carangelo, R. M., Serio, M. A., & Deshpande, G. V. (1988). General model of coal devolatilization. *Energy Fuels*, 2 (4), 405–422.
- Speight, J. G. (2013). *The Chemistry and Technology of Coal, Third Edition* (3rd ed.). USA: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Spiro, C. (1981). Space-filling models for coal: a molecular description of coal plasticity. *Fuel*, 60, 1121–1126.
- Stopes, M. C. (1935). On the petrology of banded bituminous coal. *Fuel*, 14, 4–13.
- Suárez-Ruiz, I., & Ward, C. R. (2008). Basic Factors Controlling Coal Quality and Technological Behavior of Coal. In I. Suarez & J. Crelling (Eds.), *Applied Coal Petrology* (1st ed., pp. 19–59). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045051-3.00002-6>
- Suárez Ruiz, I. (2015). *8TH ICCP COURSE ORGANIC PETROLOGY ORGANIC PETROLOGY FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS*. *Applied Organic Petrology* (Vol. 2). Postdam: ICCP.
- Sweeney, J. J., & Burnham, A. K. (1990). Evaluation of a Simple Model of Vitrinite Reflectance Based on Chemical Kinetics. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74(September 2015), 1559–1570.
- Teichmüller, M. (1989). The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology. *International Journal of Coal Geology*, 12, 1–87.
- Thomas, L. (2013). *Coal Geology* (2nd ed.). Oxford, UK: Wiley Blackwell.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. *Eos, Transactions American Geophysical Union* (2nd ed.). Springer-Verlaag. Retrieved from <http://doi.wiley.com/10.1029/EO066i037p00643>

- Van Der Hammen, T. (1957). *Estratigrafía palinológica de la Sabana de Bogotá (Cordillera Oriental)*. (S. G. Nacional, Ed.) (Boletín 5.). Bogotá, Colombia: Ministerio de Minas y Petróleos.
- Van Krevelen, D. W. (1993). Coal: Typology-Chemistry-Physics. *Constitution, 3rd ed.*
- Walker, R., & Mastalerz, M. (2004). Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: Controls on coking. *International Journal of Coal Geology*, 58(3), 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.10.008>
- Wang, S. H., & Griffiths, P. R. (1985). Resolution enhancement of diffuse reflectance i.r. spectra of coals by Fourier self-deconvolution. 1. C-H stretching and bending modes. *Fuel*, 64, 229–236.
- Ward, C. R., & Suárez-Ruiz, I. (2008). Applied Coal Petrology. The role of Petrology in Coal Utilization. In I. Suarez-Ruiz & J. Crelling (Eds.), *Applied Coal Petrology* (p. 22). Burlington, USA: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045051-3.00001-4>
- Yoshida, T., Iino, M., Takanohashi, T., & Katoh, K. (2000). Study on thermoplasticity of coals by dynamic viscoelastic measurement: Effect of coal rank and comparison with Gieseler fluidity. *Fuel*, 79(3–4), 399–404. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00175-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00175-1)
- Zhao, Y., Serio, M. A., & Solomon, P. R. (1996). A General Model for Devolatilization of Large Coal Particles. *Tenty-Sixth Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute*. Pittsburgh.
- Zhou, B., Shi, L., Liu, Q., & Liu, Z. (2016). Examination of structural models and bonding characteristics of coals. *Fuel*, 184, 799–807. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.081>