



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Desarrollo Metodológico para el estudio de palinofacies de rocas de la Cuenca del Medio Magdalena, para definir su potencial de generación de hidrocarburos

Elkin Mauricio Arboleda Muñoz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia

2019

Desarrollo Metodológico para el estudio de palinofacies de rocas de la Cuenca del Medio Magdalena, para definir su potencial de generación de hidrocarburos

Elkin Mauricio Arboleda Muñoz
Ingeniero de Minas y Metalurgia

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería, Recursos Minerales

Directora:

Ph.D. Astrid Blandón Montes

Línea de Investigación:

Palinofacies y Geoquímica Orgánica

Grupo de Investigación:

Materia Orgánica Sedimentaria y Análisis de Imagen

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia 2019

Agradecimientos

Agradecimientos a:

La Universidad Federal de Rio de Janeiro, que por medio del Laboratorio de Palinofacies y Facies Orgánicas (LAFO) y del profesor João Graciano Mendonça Filho, pude realizar una pasantía de investigación en sus instalaciones.

Luis Dethere Caro González, estudiante de doctorado en geología, por su apoyo y asesoría durante mi estadía de investigación en LAFO.

Los técnicos del Laboratorio de Carbones, de la Facultad de Minas, por su apoyo.

La Universidad Nacional de Colombia, que, por medio de sus convocatorias de investigación, apporto recursos para la ejecución del proyecto de tesis.

La profesora, Astrid Blandón Montes, directora de la tesis de investigación, por su constante apoyo e interés en el desarrollo de este proyecto.

El profesor Luis Hernán Sánchez Arredondo, director del área curricular, Recursos Minerales, por su apoyo durante la realización de la maestría.

Mi madre, por su apoyo incondicional durante el desarrollo de mis estudios.

Resumen

La realización de esta investigación, pretende desarrollar una metodología para la preparación de palinofacies y la determinación del potencial de generación de hidrocarburos, de carbones, lutitas carbonosas y calizas de La Formación Umir y La Luna, pertenecientes a la Cuenca del Medio Magdalena.

Para ello se tomaron muestras de afloramiento de la Formación Umir y La Luna. Se realizó un diseño factorial 2^3 , para determinar los efectos de la temperatura de tratamiento, el tamaño de partícula y la concentración de amoníaco, sobre el tiempo de preparación y preservación de la materia orgánica presente en las rocas. Se encontró que, de manera general, el tiempo de preparación de las rocas para el análisis de palinofacies, depende del tipo de roca y del contenido de carbono orgánico total, y que con un tratamiento donde el tamaño de partícula sea de 250 μm , con una temperatura de 40 °C, y una concentración de amoníaco del 15 %, se obtienen tiempos cortos de preparación y una buena conservación de la materia orgánica.

Para determinar el potencial de generación de hidrocarburos de las rocas, se realizaron los siguientes análisis: próximos, carbono orgánico total, petrográficos (conteo de macérales y reflectancia media de la vitrinita), palinofacies, cromatografía líquida, y biomarcadores. Con estos resultados se determinó que casi todas las muestras de la Formación Umir tienen la capacidad de generar tanto hidrocarburos gaseosos como líquidos. Mientras las muestras de la Formación La Luna no tienen capacidad de generación de hidrocarburos de manera comercial, ya que posiblemente estas rocas ya generaron hidrocarburos y estos migraron.

Palabras clave: Palinofacies, geoquímica orgánica, generación de hidrocarburos, diseño experimental.

Abstract

This research attempts to develop a methodology for the palynofacies preparation and the determination of hydrocarbons generation potential of coals, carbonaceous shales and limestones from the Umir and La Luna Formations belonging to the Middle Magdalena Valley Basin. Outcrop samples from the Umir and La Luna Formations were selected for this study. A 2³ factorial design was made to determine the effects of the treatment temperature, the particle size, and the ammonia concentration on the preparation time and the preservation of the organic matter present in the rocks. It was found that, in general, the rocks preparation time for the palynofacies analysis depends on the rock type and the total content of organic carbon. Also, it was found that with a treatment in which the particle size was 250 µm, at a temperature of 40 °C and having ammonia concentration of 15 %, short preparation time and good preservation of organic matter were obtained.

To determine the potential of hydrocarbons generation of the rocks, the following analyses were performed: proximate, total organic carbon, petrographic, including vitrinite reflectance, palynofacies, liquid chromatography, and biomarkers. With these results, it was determined that almost all the Umir Formation samples have the capacity to generate both gaseous and liquid hydrocarbons. In turn, La Luna Formation samples do not have the capacity of hydrocarbons generation for a commercial way, possibly because generated hydrocarbons migrated out of the formation.

Keywords: Palynofacies, organic geochemistry, hydrocarbons generation, experimental design.

Contenido

Resumen.....	IV
Lista de figuras.....	10
Lista de Tablas.....	13
1 Planteamiento del problema.....	17
2 Objetivos.....	19
2.1 Objetivo general.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3 Estado del Arte.....	20
3.1 Estudio de palinofacies.....	20
3.2 Método de preparación de palinofacies.....	24
3.3 Correlación análisis de palinofacies y análisis geoquímicos.....	26
4 Marco Teórico.....	27
4.1 Localización, Marco geológico y estratigráfico.....	27
4.1.1 Localización.....	27
4.1.2 Marco geológico.....	27
4.1.3 Marco estratigráfico.....	28
4.2 Análisis Próximos y Materia Orgánica.....	30
4.2.1 Análisis próximos.....	31
4.2.2 Carbono Orgánico Total (Cantidad de materia orgánica).....	31
4.2.3 Calidad de la Materia Orgánica.....	31
4.2.4 Madurez de la Materia Orgánica.....	34
4.3 Extracción de bitumen y Cromatografía líquida.....	35
4.3.1 Extracción de bitumen.....	35
4.3.2 Cromatografía líquida.....	36
4.4 Cromatografía de gases y Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.....	36
4.4.1 Cromatografía de gases.....	36
4.4.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.....	36
4.5 Biomarcadores.....	37
4.6 Diseño de experimento.....	37
5 Metodología.....	40

5.1 Recolección y preparación de muestras	40
5.1.1 Análisis próximos y Carbono orgánico total	43
5.1.1.1 Análisis próximos	43
5.1.1.2 Carbono Orgánico Total.....	43
5.1.2 Preparación de secciones pulidas para análisis petrográfico	44
5.2 Diseño de experimento.....	44
5.3 Preparación de Palinofacies	48
5.4 Reflectancia Media de la Vitrinita.....	53
5.5 Extracción de bitumen y cromatografía líquida.....	53
5.5.1 Extracción de bitumen	53
5.5.2 Cromatografía líquida	55
5.6 Análisis de resultados.....	57
5.6.1 Análisis del Experimento.....	57
5.6.2 Análisis petrográficos y Reflectancia Media de la Vitrinita.....	59
5.6.3 Análisis de Palinofacies	60
5.6.4 Análisis geoquímicos	60
5.6.5 Correlación de parámetros geoquímicos con el análisis de palinofacies.....	60
5.6.6 Potencial de generación de hidrocarburos	60
6 Resultados y Discusión	61
6.1 Diseño experimental.....	61
6.1.1 Diseño experimental para la mezcla 2, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir intermedia superior (Quebrada Matecacao QMC).....	61
6.1.2 Diseño experimental para la mezcla 1, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir superior (Costado Quebrada la Triguereña QT).....	75
6.1.3 Diseño experimental para la mezcla 3, Areniscas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 1)	85
6.1.4 Diseño experimental para la mezcla 4, Calizas Carbonosas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 2).....	86
6.1.5 Diseño experimental para la mezcla 5, Carbones de la Formación Umir inferior (Quebrada la Sorda QS).....	88
6.1.6 Diseño experimental para la mezcla 6, Carbones de la Formación Umir intermedia superior (Km 26)	89
6.1.7 Diseño experimental para la mezcla 7, Caliza Carbonosa de la Formación La Luna inferior	90
6.1.8 Resumen Diseños Experimentales para cada Formación y cada tipo de roca .	92

6.1.9 Correlación tiempo de preparación con parámetros geoquímicos y petrográficos	93
6.2 Preservación de la materia orgánica vs Tiempo de preparación	94
6.2.1 Mezcla 1, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir superior (Costado Quebrada la Triguereña QT).	95
6.2.2 Mezcla 2, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir Intermedia inferior (Quebrada Matecacao QMC).	96
6.2.3 Mezcla 3, Areniscas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 1).	97
6.2.4 Mezcla 4, Calizas Carbonosas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 2).	98
6.2.5 Mezcla 5, Carbones de la Formación Umir inferior (Quebrada la Sorda QS). ..	99
6.2.6 Mezcla 6, Carbones de la Formación Umir Intermedia Superior (Km 26).....	100
6.2.7 Mezcla 7, Caliza Carbonosa de la Formación La Luna inferior (Km 40).....	101
6.3 Análisis petrográficos y Reflectancia media de la vitrinita	102
6.3.1 Análisis petrográficos muestras de la Formación Umir	102
6.3.2 Análisis petrográficos muestras de la Formación La Luna	102
6.3.3 Reflectancia Media de la Vitrinita.....	104
6.4 Análisis de Palinofacies	105
6.4.1 Análisis de palinofacies de las muestras de la Formación Umir	105
6.4.2 Análisis de palinofacies muestras de la Formación La Luna	111
6.4.3 Correlación análisis petrográfico y de palinofacies.....	112
6.5 Análisis de parámetros geoquímicos	114
6.5.1 Análisis próximos.....	114
6.5.2 Carbono Orgánico Total (Cantidad de Materia Orgánica)	116
6.5.3 Extracción de bitumen y cromatografía líquida.....	116
6.5.4 Biomarcadores	120
6.6 Correlación de parámetros	126
6.6.1 Correlación de parámetros geoquímicos con el análisis de palinofacies.....	126
6.6.2 Correlación de parámetros geoquímicos, petrográficos, y de palinofacies.....	130
6.7 Potencial de generación de hidrocarburos.....	131
7 Conclusiones y Recomendaciones	135
7.1 Conclusiones.....	135
7.2 Recomendaciones.....	137

Anexos	138
Bibliografía	145

Lista de figuras

Figura 1. Muestra A preparada con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.....	18
Figura 2. Muestra A preparada con el método modificado por (Astrid Blandón et al., 2008)....	18
Figura 3. Ubicación de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.....	27
Figura 4. Sistema de fallas del Valle Medio del Magdalena.....	28
Figura 5. Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del Valle del Medio Magdalena.....	30
Figura 6. Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias antiguas...	32
Figura 7. Materia orgánica, dominante en un Kerogeno tipo I.....	34
Figura 8. Materia orgánica, dominante en un Kerogeno tipo II.....	34
Figura 9. Materia orgánica, dominante en un Kerogeno tipo III.....	34
Figura 10. Metodología de investigación.....	40
Figura 11. Muestreo de canal Formación Umir.....	41
Figura 12. Muestreo de canal Formación La Luna.....	41
Figura 13. Localización de las muestras.....	42
Figura 14. Numero de tratamientos realizados.....	46
Figura 15. Árbol Diseño Experimental.....	48
Figura 16. Pasos preparación de palinofacies.....	51
Figura 17. Pasos preparación de palinofacies.....	52
Figura 18. Pasos preparación de palinofacies.....	53
Figura 19. Balón con diclorometano.....	54
Figura 20. Montaje de la muestra en el extractor soxhlet.....	54
Figura 21. Realización del montaje para la extracción del bitumen.....	55
Figura 22. Finalización de extracción.....	55
Figura 23. Concentración de bitumen.....	56
Figura 24. Columna de cobre para la eliminación de azufre.....	56
Figura 25. Fraccionamiento del bitumen y de los crudos en componentes saturados, aromáticos y polares.....	57
Figura 26. Componentes fraccionados.....	57
Figura 27. Probabilidad de Residuos.....	62
Figura 28. Histograma de los residuos.....	63
Figura 29. Residuales en secuencia de tiempo.....	63
Figura 30. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	66
Figura 31. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	68
Figura 32. Efectos principales para Tiempo.....	69
Figura 33. Factorial de interacción para tiempo.....	70
Figura 34. Tiempo medido vs Tiempo calculado.....	72
Figura 35. Muestras para validación del modelo de la mezcla 2.....	72
Figura 36. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados mezcla 1.....	76
Figura 37. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados mezcla.....	77

Figura 38. Grafica de efectos principales para Tiempo.....	80
Figura 39. Gráfica factorial de interacción para tiempo.....	81
Figura 40. Tiempo medido vs Tiempo calculado.....	82
Figura 41. Muestras para validación del modelo de la mezcla 1.....	83
Figura 42. Correlación Tiempo de preparación vs Carbono Orgánico total.....	93
Figura 43. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 1.....	95
Figura 44. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 2.....	96
Figura 45. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 3.....	97
Figura 46. Estado preservación de la materia orgánica mezcla 4.....	98
Figura 47. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 5.....	99
Figura 48. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 6.....	100
Figura 49. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 7.....	101
Figura 50. Foraminíferos, muestra 169, Formación La Luna superior.....	103
Figura 51. Foraminíferos, muestra 163, Formación La Luna superior.....	103
Figura 52. Foraminíferos, muestra 211, Formación La Luna inferior.....	104
Figura 53. Reflectancia Media de la Vitrintita.....	104
Figura 54. Cutículas muestra 223.....	106
Figura 55. Pediastrum muestra 223.....	107
Figura 56. Esporas muestra 209.....	107
Figura 57. Tejidos Vitrinticos muestra 174.....	107
Figura 58. Pediastrum muestra 174.....	108
Figura 59 Dinocisto muestra 174.....	108
Figura 60. Esporas muestra 219.....	108
Figura 61. Tejidos Vitrinticos muestra 149.....	108
Figura 62. Scenedesmus muestra 149.....	109
Figura 63. Dinocisto muestra 149.....	109
Figura 64. Acritarco muestra 149.....	109
Figura 65. Foraminífero muestra 149.....	109
Figura 66. Cutículas muestra 217.....	109
Figura 67. Scenedesmus muestra 217.....	110
Figura 68. Dinocisto muestra 217.....	110
Figura 69. Foraminífero muestra 217.....	110
Figura 70. Cutículas muestra 215.....	110
Figura 71. Tipo de kerógeno en función de los componentes vitrinticos, liptiniticos e inertiniticos identificados en palinofacies.....	113
Figura 72. Tipo de kerógeno en función de los componentes vitrinticos, liptiniticos e inertiniticos identificados en petrografía.....	114
Figura 73, Diagrama Ternario (Saturados, Aromáticos, Polares).....	117
Figura 74. Extracto de bitumen e hidrocarburos de la Formación Umir y La Luna.....	118
Figura 75. Relación Pristano/Fitano.....	121
Figura 76. Relación Pristano/C17 vs Pristano/C18.....	121
Figura 77. Índice de preferencia al Carbono (CPI).....	122
Figura 78. Reflectancia de la Vitrintita.....	123
Figura 79. CPI vs Pristano/Fitano.....	124

Figura 80. H29 / H30.....	125
Figura 81. Columna estratigráfica Formación Umir.....	128
Figura 82. Columna estratigráfica Formación La Luna.....	129
Figura 83. Hidrocarburos generados a partir de los componentes vitriniticos, liptiniticos, e inertiniticos partir del análisis de palinofacies.....	133
Figura 84. Hidrocarburos generados a partir de los componentes vitriniticos, liptiniticos, e inertiniticos partir del análisis petrográfico.....	133

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de la materia orgánica particulada.....	20
Tabla 2. Clasificación del grupo fitoclasto.....	21
Tabla 3. Clasificación del grupo de palinomorfos	22
Tabla 4. Técnicas de preparación de palinofacies.....	24
Tabla 5. Métodos recientes de preparación de palinofacies.....	25
Tabla 6. Estudios donde relacionan el análisis de palinofacies con estudios geoquímicos.....	26
Tabla 7. Relación reflectancia de la vitrinita y grado de madurez.....	35
Tabla 8. Numero de muestras y tipo de roca por Formación.....	41
Tabla 9. Tamaño de partículas que implementan los autores para la preparación de palinofacies.....	45
Tabla 10. Matriz experimental.....	46
Tabla 11. Mezclas para el diseño experimental	47
Tabla 12. Nomenclatura para cada Formación.....	49
Tabla 13. Pasos del diseño y análisis del experimento replicado.....	58
Tabla 14. Pasos del diseño y análisis del experimento no replicado.....	59
Tabla 15. Orden de corrida de los tratamientos, mezcla 2.....	61
Tabla 16. Análisis de Varianza, mezcla 2.....	64
Tabla 17. Identificación de efectos, mezcla 2.....	65
Tabla 18. R ² de predicción, mezcla 2.....	67
Tabla 19. Análisis de varianza, mezcla 2.....	67
Tabla 20. Tabla de efectos, mezcla 2.....	68
Tabla 21. R ² de predicción, mezcla 2.....	69
Tabla 22. Intervalo de confianza para el tiempo, mezcla 2.....	71
Tabla 23. Validación modelo de la mezcla 2.....	73
Tabla 24. Validación modelo de la mezcla 2.....	73
Tabla 25. Resumen Diseño Experimental para Lutitas Carbonosas, de la Formación Umir intermedia Superior.	74
Tabla 26. Escenarios recomendados para la preparación, mezcla 1.....	75
Tabla 27. Orden de corrida de los tratamientos mezcla 1.....	76
Tabla 28. Identificación de efectos mezcla 1.....	76
Tabla 29. Análisis de Varianza mezcla 1.....	78
Tabla 30. Tabla de efectos mezcla 1.....	79
Tabla 31. R ² de predicción mezcla 1.....	79
Tabla 32. Intervalo de confianza para el tiempo mezcla 1.....	82
Tabla 33. Validación modelo de la mezcla 1.....	83
Tabla 34. Resumen Diseño Experimental para Lutitas Carbonosas, de la Formación Umir Superior.....	84
Tabla 35. Escenarios recomendados para la preparación.....	84
Tabla 36. Resumen Diseño Experimental para Areniscas, de la Formación La Luna Superior.....	85
Tabla 37. Escenarios recomendados para la preparación.....	86
Tabla 38. Resumen Diseño Experimental para Areniscas, de la Formación La Luna Superior.....	87

Tabla 39. Escenarios recomendados para la preparación.....	87
Tabla 40. Resumen Diseño Experimental para Carbones, de la Formación Umir inferior.....	88
Tabla 41. Escenarios recomendados para la preparación.....	89
Tabla 42. Resumen Diseño Experimental para los carbones, de la Formación Umir intermedia superior.....	89
Tabla 43. Escenarios recomendados para la preparación.....	90
Tabla 44. Resumen Diseño Experimental para calizas carbonosas, de la Formación La Luna Inferior.	91
Tabla 45. Escenarios recomendados para la preparación.....	91
Tabla 46. Resumen Diseños Experimentales para cada Formación y cada tipo de roca.....	92
Tabla 47. Resumen Diseños Experimentales para cada Formación y cada tipo de roca.....	93
Tabla 48. Correlación tiempo de preparación con parámetros geoquímicos y petrográficos	
Tabla 49. Ensayos o tratamientos realizados.....	94
Tabla 50. Tiempo de preparación vs Preservación , mezcla 1.....	95
Tabla 51. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 2.....	96
Tabla 52. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 3.....	97
Tabla 53. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 4.....	98
Tabla 54. Tiempo de preparación vs Preservación , mezcla 5.....	99
Tabla 55. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 6.....	100
Tabla 56. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 7.....	101
Tabla 57. Conteo petrográfico de las muestras de la Formación Umir.....	102
Tabla 58. Conteo petrográfico muestras de la Formación La Luna.....	102
Tabla 59. Resultado del conteo de palinofacies de las muestras de la Formación Umir.....	105
Tabla 60. Resultados del conteo palinofacies de las muestras 169, 163 y 211 de la Formación La Luna.....	112
Tabla 61. Correlación Análisis petrográfico y de palinofacies de las muestras de la Formación Umir.....	113
Tabla 62. Resultados Análisis próximos.....	116
Tabla 63. Carbono Orgánico Total.....	117
Tabla 64. Extracto de bitumen e hidrocarburos.....	118
Tabla 65. Biomarcadores y su significado	121
Tabla 66. Correlación Análisis de palinofacies y análisis geoquímicos.....	127
Tabla 67. Grado de madurez de acuerdo con la reflectancia de la vitrinita, análisis próximos y la cromatografía líquida.....	128
Tabla 68. Correlación de parámetros geoquímicos, petrográficos, y de palinofacies.....	131
Tabla 69. Potencial de generación de hidrocarburos.....	133

Introducción

El sector económico de Colombia viene atravesando por un decrecimiento desde el año 2013, en gran medida este fenómeno obedece a los bajos precios del petróleo, generando una reducción y redistribución de los recursos obtenidos de las regalías petroleras, que son utilizados para satisfacer las necesidades primordiales de las comunidades en materia de salud, educación, infraestructura vial, alcantarillados, entre otros. En el año 2017 de los 37766 millones de dólares por exportaciones, 17859 (47,3%) correspondieron al sector minero - energético (Dane, 2017), las cifras demuestran la dependencia y la importancia de la industria petrolera en Colombia. Sin embargo, con respecto a las reservas de petróleo en el año 2017 se proyectó que la explotación de petróleo por los métodos convencionales iría hasta el año 2024 (Ecopetrol, 2018).

Según lo anterior se prevé que el futuro de la explotación de petróleo en Colombia se encuentra en los no convencionales. Si se apunta en esta dirección, es importante que el país cuente con las metodologías adecuadas para determinar cuáles son las rocas que son potenciales generadores de hidrocarburos, en este posible escenario reside la importancia del análisis de las palinofacies. Se ha encontrado que el estudio de las palinofacies integrado con otras metodologías permite determinar de manera confiable el potencial de generación de hidrocarburos de las rocas. En el mundo existen metodologías para la preparación y análisis de las palinofacies, a pesar de estos avances, los métodos convencionalmente utilizados para la preparación de las muestras no son aplicables en las rocas de las cuencas colombianas (normalmente del Cretáceo Superior y Paleógeno). Se debe tener en cuenta que la materia orgánica presenta una gran heterogeneidad que puede obedecer, por ejemplo, al tipo de clima, al lugar y en el tiempo en que se desarrolló, en este sentido la preparación de una muestra para el análisis de palinofacies no será igual para la materia orgánica que tuvo lugar en el Paleozoico, en un clima tropical, en un ambiente continental, que para una muestra que tuvo lugar en el Paleógeno en clima tropical, y ambiente continental; en función de estas características podrá variar la preparación de las muestras.

Para la preparación de palinofacies generalmente se utiliza ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico que no resultan ser convenientes en el caso de las rocas colombianas, porque deterioran la materia orgánica presente. Blandón; Parra; Gorin; Arango (2008), modificaron el método de Schulze (1885) y obtuvieron resultados muy satisfactorios, es decir que la materia orgánica, se puede identificar perfectamente, para el caso de carbones y lutitas carbonosas del Paleógeno de la Cuenca del Sinifaná. Sin embargo, en dicho trabajo, no se discriminaron las variables y los procedimientos que se deben implementar en el proceso, dependiendo del tipo de roca y de variables tales como: tamaño de partícula de la muestra, temperatura de tratamiento, y concentración de amoníaco.

En la presente investigación se realizó un diseño experimental factorial 2^3 , para determinar cuál o cuáles son las combinaciones de los factores y niveles más adecuados para la preparación de las muestras para el análisis de palinofacies. Donde los factores y los niveles son: temperatura, tamaño de partícula, y concentración de amoníaco, los niveles de la temperatura son 25°C y 40°C, los niveles de tamaño de partícula son pasante malla 10 (partículas menores a 2 mm) y pasante

mallas 60 (partículas menores a 0,250 mm), los niveles de concentración de amoníaco son 15% y 30%. En el diseño experimental se definieron como variables respuesta el tiempo de preparación de la muestra y la preservación de la materia orgánica.

Se aplicó el diseño experimental a rocas (carbones, lutitas, calizas) de las Formaciones Umir y La Luna, que pertenecen a la cuenca del Medio Magdalena, porque esta cuenca es una de las más importantes del país y es la que contiene la secuencia sedimentaria del Cretáceo y Paleógeno más completa y por lo tanto es ideal, para su estudio, pues tiene rocas de ambientes marinos, transicionales y continentales, perfecta para poder hacer el comparativo de la materia orgánica y verificar las metodologías que se utilizan en la preparación de las muestras y su posterior análisis.

Para lograr lo antes planteado, se seleccionaron muestras de las Formaciones La Luna y Umir y de los crudos de los pozos cercanos a los puntos en donde se tomaron las muestras de roca; a dichas muestras se les efectuaron los siguientes análisis: Próximos (humedad, cenizas, materia volátil, carbono fijo, azufre total y poder calorífico), carbono orgánico total, palinofacies, petrografía (conteo maceral y reflectancia media de la vitrinita), extracción de bitumen, cromatografía líquida y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

Según Campiño (2007), diferentes estudios se han realizado sobre esta cuenca, sin embargo, los trabajos de geoquímica orgánica habitualmente no se han integrado y correlacionado con estudios de palinofacies, y no existe mucha documentación disponible en el medio acerca de posibles estudios donde se integren ambos métodos. A excepción de los trabajos realizados por Blandón y Gorin (2013); Blandón et al. (2008); Blandón (2007). Algunos trabajos se han orientado generalmente al estudio palinológico y de cutículas (Zegarra, 1993).

Para esta investigación se plantearon las siguientes preguntas: ¿La metodología modificada para la preparación de palinofacies de Blandón et al. (2008), es aplicable para las Formaciones Umir y La Luna?, y ¿Cuáles son los niveles de los factores más adecuados para la preparación de las Palinofacies?.

Finalmente se espera que por medio de los resultados se pueda diseñar una metodología para el estudio de palinofacies de las cuencas sedimentarias colombianas, que contengan las variables de operación de la preparación de las muestras (temperatura, tamaño de partícula y concentración de amoníaco) para su posterior análisis. Adicionalmente demostrar la contribución del análisis de las palinofacies para determinar el potencial de generación de hidrocarburos de las rocas.

1 Planteamiento del problema

Aunque se han hecho muchos trabajos acerca de las rocas generadoras de petróleo, de origen marino, transicional y continental, todavía no se tiene claridad sobre la verdadera importancia de algunos componentes orgánicos en dicha generación y tampoco del aporte de cada uno de ellos. Igualmente, con respecto a la metodología del estudio petrográfico de la materia orgánica, también existen algunas incoherencias porque se aplican métodos que se han desarrollado para rocas mucho más viejas que las que existen en Colombia, y cuyos resultados no son satisfactorios y por lo tanto las interpretaciones que se podrían hacer son sesgadas (Blandón, 2007).

El estudio de palinofacies resulta oportuno, porque permite identificar la materia orgánica presente en las rocas, clasificarla y determinar junto con otras metodologías, si la roca es posible generadora o no de hidrocarburos. En el mundo ya existen metodologías para el estudio de palinofacies, principalmente en lutitas y calizas, sin embargo, los métodos convencionalmente utilizados en carbones y lutitas carbonosas, en su gran mayoría no son aplicables en las muestras del Cretáceo Superior y Paleógeno de Colombia (Blandón, 2007) y (Blandón et al., 2008).

Por lo general la materia orgánica en muchas rocas fuentes de petróleo, se encuentra dispersa dentro de la materia mineral, lo que hace posible usar la separación por densidad; sin embargo, con el ánimo de recuperar la totalidad de la materia orgánica, se implementó el uso de ácido clorhídrico para destruir los carbonatos y el ácido fluorhídrico para destruir los silicatos. Esta metodología resulta ser exitosa, cuando se tienen rocas muy viejas, del Paleozoico, como las que existen en la mayoría de las cuencas sedimentarias del mundo, pues el tipo de materia orgánica es mucho más rica en lignina y por lo tanto más resistente a los ácidos, pero cuando dicha metodología se aplica a las rocas de las cuencas sedimentarias Colombianas que son relativamente jóvenes (Cretáceo y Paleógeno Terciario), y que por lo tanto tienen otro tipo de materia orgánica menos rica en lignina, esta metodología no da resultados satisfactorios, ya que a partir de estos resultados no se pueden realizar correlaciones con los análisis petrográficos. Esta misma situación sucede para las lutitas carbonosas y los carbones. Pero Blandón et al. (2008), modificaron la metodología original de Schulze (1855) y obtuvieron resultados muy satisfactorios (desagregación de los componentes orgánicos) para el estudio de las palinofacies en carbones subbituminosos y lutitas carbonosas del Terciario Paleógeno de la Cuenca del Sinifaná.

Sin bien Blandón et al. (2008) modificaron el método de (Schulze, 1855) para la preparación de las palinofacies de la cuenca del Sinifaná, no se discriminaron las variables y los procedimientos que se deben implementar en el proceso, dependiendo del tipo de roca y variables tales como: tamaño de partícula de la muestra, temperatura de tratamiento, y concentración de amoníaco. En la presente investigación se pretende dar respuesta sobre las variables y los procedimientos que se deben tener en cuenta, dependiendo de las características de la roca, teniendo presente que los procedimientos establecidos serían una aproximación, dada la heterogeneidad de la materia orgánica.

En esta investigación se aplicará la metodología modificada por Blandón et al. (2008) a carbones, lutitas carbonosas y calizas de las Formaciones Umir y La Luna, dado que la cuenca del Medio Magdalena es una de las más importantes del país.

A continuación, se exponen los resultados de una muestra procesada con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico y con el método modificado de acuerdo con el método de Blandón et al. (2008).

En la Figura 1, se puede observar el resultado de la preparación de la muestra A con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.

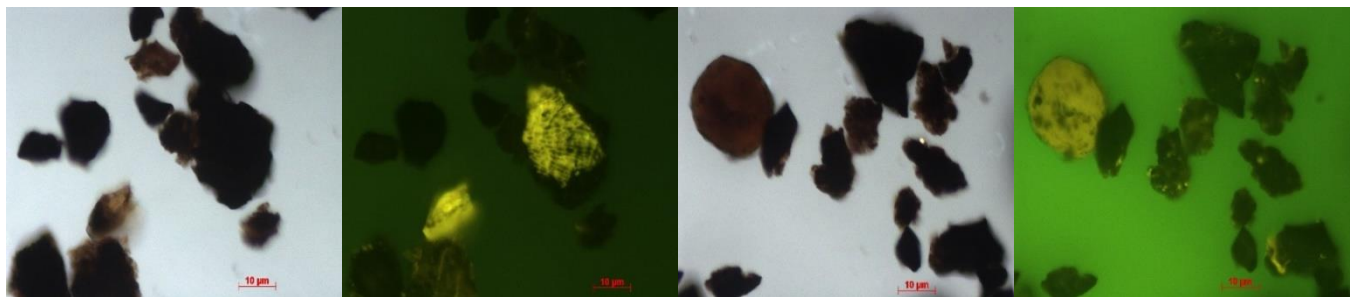


Figura 1. Muestra A preparada con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico

La Figura 2, muestra el resultado de la preparación de la muestra A, utilizando el método modificado de acuerdo con Blandón et al. (2008).

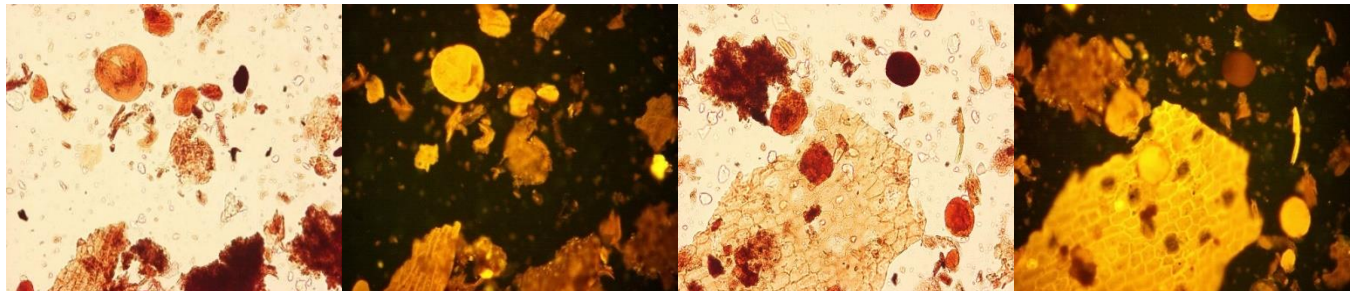


Figura 2. Muestra A preparada con el método modificado de acuerdo con Blandón et al. (2008)

Como se puede observar, el método modificado por Blandón et al. (2008) resulta ser exitoso en muestras de la Fm Umir de la cuenca del Medio Magdalena, ya que es posible diferenciar todos los componentes como cutículas muy bien preservadas, esporas, granos de polen, resinas, materia orgánica amorfa, esporas de hongos, fragmentos de tejidos vitriniticos etc.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Determinar, los niveles y los factores más adecuados para la preparación de las palinofacies. Con el fin de construir la metodología para el estudio de palinofacies, y poder determinar el potencial de generación de hidrocarburos de las rocas.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar los efectos de los factores y los niveles de tratamiento en la variable respuesta del experimento.
- Relacionar el análisis de palinofacies con otras metodologías (petrografía, cromatografía líquida y biomarcadores), para determinar el potencial de generación de hidrocarburos de las rocas.

3 Estado del Arte

3.1 Estudio de palinofacies

Combaz fue el primer autor que se refirió a las palinofacies para designar el total de materia orgánica resistente a los ácidos, recuperada de sedimentos o rocas sedimentarias por medio de técnicas de procesamiento palinológico (Combaz, 1964), sin embargo, este término ha sido materia de discusión ya que no incluye las implicaciones geológicas asociadas a la definición de facies. Por esta razón, diversos autores han propuesto sinónimos más apropiados para lo que Combaz (1964) define como palinofacies, por ejemplo, Palynodebris (Boulter, 1994), Sedimentary Organic Matter (Tyson, 1995), y Dispersed Organic Matter (Oboh-Ikuenobe & De Villiers, 2003). Una definición más acertada de palinofacies fue propuesta por (Powell A, Dodge J, 1990) quienes la definen como una asociación de palinoclastos específica, que refleja un ambiente de depositación particular. Aunque esta definición es bastante acertada, es importante destacar que la asociación palinofacial, si bien puede caracterizar la roca e incluso indicar potencial de hidrocarburos, no necesariamente indica un ambiente de depositación por sí sola; para esto es necesario combinarla con otras herramientas por ejemplo palinología y sedimentología. Tyson (1995) define las palinofacies como un cuerpo de sedimentos que contienen una asociación característica de materia orgánica palinológica, que se considera refleja un grupo específico de condiciones ambientales, o que se asocia con un rango característico del potencial generador de hidrocarburos.

Muchos tipos de clasificaciones de la materia orgánica en palinofacies en otros tipos de rocas diferentes al carbón se han propuesto por autores como Alpern (1970), Batten (1996), Boulter y Riddick (1986), Caroline (2003), Mendonça y Menezes (2002), Gorin y Steffen (1991), Lorent (1986), Mendonça et al. (1999), Tyson (1995), Whitaker (1984). Las clasificaciones generalmente más aceptadas de las palinofacies están basadas en el aspecto morfológico de los elementos observados (estructurados y no estructurados) y con respecto al origen de los componentes (marino, continental, etc.). En las tablas 1 2, y 3 se presentan las clasificaciones generales de la materia orgánica sedimentaria propuesta por (M. Filho et al., 2002; Mendonça Filho et al., 1999; Tyson, 1995).

Tabla 1. Clasificación de la materia orgánica particulada

Grupo	Subgrupo	Descripción
Materia orgánica amorfa	M.O.A Material orgánico derivado del ataque microbiológico	Material no estructurado y con formas variadas; color amarillo – naranja – rojo; Naranja – marrón; gris, algunas veces con inclusiones de palinomorfos, fitoclastos, pirita. Puede exhibir o no coloraciones de fluorescencia
	Resina Derivada de plantas superiores terrestres de bosques tropicales y subtropicales	Partícula no estructurada, hialina, usualmente redondeada, homogénea, fluorescente

Fuente: (M. Filho et al., 2002; Mendonça Filho et al., 1999; Tyson, 1995).

Tabla 2. Clasificación del grupo fitoclasto

Grupo	Subgrupo		Descripción	
Fitoclasto	Opaco	Equidimensional	Partícula de color negro de forma cuadrática, sin bioestructuras internas	
		Elongado	Partícula de color negro de forma elongada, largo tres veces más que el ancho, usualmente no presenta estructura interna, pero los de forma elongada, ocasionalmente presentan perforaciones.	
		Corroído	Partícula de color negro con contornos difusos e irregulares	
	No opaco	<p>No degradado contorno nítido, puede ser levemente irregular, o mismo, astillado, o Degradado Contorno irregular o difuso, astillado o Seudoamorfo puede exhibir coloración de fluorescencia, con contorno difuso, algún aspecto de MOA</p>	No bioestructurado	Partícula de color marrón no bioestructurada
			Bioestructurado	Partícula de color marrón bioestructurada: Estriada, rayada, bandeada, perforada
			Cutícula	Partículas de color amarillo claro a marrón claro, delgadas con estructura celular, en algunos casos con estomas visibles
			Membrana	Partículas de color amarillo claro, comúnmente transparentes, sin estructura celular.
		Hifas de hongo	Elemento filamentosos individual o micelio de fase vegetativa de hongos	
	Opaco no	Esclarecido	Células que forman un tejido esclerenquimático con paredes secundarias espesas e impregnadas de lignina. Encontradas en diferentes partes de la planta (raíz, tallo y hojas) y tienen una función de sustentación y resistencia	

Fuente: (M. Filho et al., 2002; Mendonça Filho et al., 1999; Tyson, 1995).

Tabla 3. Clasificación del grupo de palinomorfos

Grupo	Subgrupo		Descripción	
Palinomorfos	Esporomorfos	Espora	Palinomorfos terrestre producido por teridofitas, briofitas y hongos	Poseen forma triangular o circular, presentando una marca trilete (Y) o monolete con ornamentación variada. Pueden ocurrir como masas, aglomerados y tetrades.
		Grano de polen	Palinomorfos terrestres producidos por gimnospermas y angiospermas	Poseen morfologías complejas a simples, usualmente esféricos a sub esféricos, ornamentación variada, pueden presentar aberturas. Pueden ocurrir como aglomerados y tetrades
	Microplanton de agua dulce	Botriococcus	Algas clorococales	Colonias globulares, irregulares, con tamaños de 30 a 2000 micras, algunas veces con varios lóbulos; naranja - marrón. Ordoviciano - Reciente
		Pediastrum		Colonias de algas verdes, radialmente simétricas, con tamaños de 30 a 200 micras de diámetro con dos salientes en el anillo más externo de células. Las células internas pueden ser de forma irregular con espacios entre ellas o compactadas. Jurásico ¿ - Reciente
	Microplanton marino	Dinocistos	Resto de cistos producidos durante una etapa sexual del ciclo de vida	La principal característica es la paratabulación que divide una teca del cisto en placas rectangulares o polígonos separados por suturas. Tres morfologías principales: proximados, cavados y corados. Muchas veces con una abertura (arqueolipo) a través del cual ocurre un encistamiento Triásico – Reciente. Existen especies de corrientes de agua dulce.
		Prasinofitas	Microfósiles producidos por pequeñas algas cuadriflageladas	La mayoría como tasmanita, son esféricas; diámetro 50 a 2000 micras. Precámbrico – Reciente. Existen especies de corrientes de agua dulce.
		Acritarcos	Cistos fosilizados, unicelulares de pared orgánica. Afinidad taxonómica incierta	Eucariotes de pequeña dimensión (5 a 150 micras). Poseen simetría, forma, estructura y tipo de desenvolvimiento de la ornamentación muy variada. Surgieron en el Precámbrico, con auge en el Ordoviciano – Devoniano y casi extintos en el Permo – Carbonífero. En el Meso – Cenozoico exhiben baja diversidad.
	Zoomorfo	Palinoforaminifero	Película interna quitinosa que reviste un caparazón de foraminíferos	Revestimiento orgánico interno de testas de microforaminíferos recuperados en las preparaciones de las muestras para análisis de palinofacies y palinología. Coloración beige, marrón claro a marrón oscuro. Los principales morfogrupos son basados en el arreglo de las cámaras.
	Zoomorfo	Escolecodonte	Elementos dispersos de apariencia bucal de anélidos poliquetas	Composición: quitina. Ordoviciano inferior – Reciente.
		Quitinozoario	Vesículas en forma de frasco o garrafas huecas, afinidad incierta	Constituyen un grupo extinto de organismos marinos dotados de testas orgánicas de quitina (30 a 2000 micras). Ordoviciano - Devoniano
Otros	Ex: Espongiofiton, Zooclastos (Graptolitos, huevos de copépodos)			

Fuente: Mendonça et al. (2002), Mendonça et al. (1999), Tyson (1995).

El estudio y análisis de las palinofacies es especialmente útil para obtener información sobre: magnitud y localización de la entrada de terrígenos (relación proximal - distal), características del paleoambiente (condiciones redox, tendencias de la elevación y disminución del nivel medio del mar), distinción entre los diferentes paleoambientes deposicionales, potencial de generación de hidrocarburos de las diferentes facies orgánicas y la subdivisión de facies sedimentarias uniformes (Menezes, Mendonça, Araújo, Souza, y Mendonça, 2008).

El estudio de las palinofacies comúnmente se realiza en rocas sedimentarias calcáreas y siliciclásticas (margas, lutitas, calizas etc.) y algunos carbones sapropélicos, dejando a un lado los carbones húmicos que hoy en día la literatura reporta como una roca potencial para generar hidrocarburos líquidos, como lo reportan los siguientes autores Banks (1959), Blandón y Giraldo (1989), Brooks (1970), Durand y Oudin (1979), Durand y Parratte (1983), Hedberg (1968), Isaken (2002), Killops (2002), Teichmuller (1974), Weng, Huang, Kuo, y Inan (2003), Wilkins y George (2002).

Los estudios de palinofacies realizados en Colombia son escasos; el primer análisis fue desarrollado por Jaramillo y Yepes (1994) en el Grupo Villeta y en la Formación El Ocal, con el propósito de reconocer máximas superficies de inundación. Posteriormente, Jaramillo, Yepes, y Oboh-Ikuenobe (1996) involucran el análisis palinofaciales para modelar paleobatimetrías en secuencias Cretácicas y Cuaternarias. Otros estudios de palinofacies realizados en Colombia es el de Ruiz (1998) el cual analiza la materia orgánica de diferentes pozos de los Llanos Orientales para definir palinosecuencias, otros resultados de este estudio son:

- Propuesta de una clasificación de los componentes de la materia orgánica sedimentaria para las cuencas colombianas basado en la clasificación de Gorin y Steffen (1991).
- La propuesta de un índice de palinofacies, que representa el grado de influencia marina en las cuencas colombianas.
- Evaluación de la preservación con base en la fluorescencia de la materia orgánica para la cuenca de los Llanos Orientales.

Velasquez (2001) utiliza las palinofacies como indicadores de discontinuidades estratigráficas en el intervalo Campaniano - Eoceno Inferior en el Piedemonte Llanero, Agamez y Ramirez (2001) aplican el método de las palinofacies como una herramienta de interpretación secuencial y paleoambiental en la Formación Carbonera del Piedemonte Llanero, Olaya y Restrepo (2003) desarrollaron correlaciones palinofaciales y geoquímicas en el Valle Superior del Magdalena, Báez (2003) utilizó las asociaciones de palinofacies como indicadores de los cambios eustáticos del nivel del mar en el límite Cretáceo - Paleoceno del Piedemonte Llanero, Sucerquia (2004) utilizó la materia orgánica sedimentaria como herramienta de interpretación de ambientes sedimentarios en la Formación Amagá, Pardo (2004) estudió la palinología y palinofacies del Paleoceno – Eoceno del Noreste de Colombia y Oeste de Venezuela, Perez (2005) caracterizó un intervalo de la sucesión volcániclaística de la Formación Combia con base en su contenido de materia orgánica sedimentaria. Blandón et al. (2008) desarrollaron la metodología para el estudio de las palinofacies en carbones de bajo rango del trópico, y Blandón y Gorin (2013) adaptaron

la metodología para el estudio de los carbones como rocas fuentes de petróleo. El logro principal de este trabajo en el tópico de las palinofacies fue mostrar:

- La utilidad de las palinofacies en la identificación de los componentes del carbón y de las lutitas carbonosas.
- Su aplicación a la definición del paleoambiente.
- La contribución a la determinación del potencial de generación de hidrocarburos de carbones y lutitas carbonosas de la Fm Amagá.
- La correlación de los componentes del carbón vistos en sección pulida (macérales) con los que se observan en las secciones delgadas (tejidos vitriniticos, componentes liptiniticos e inertiniticos) que se obtienen al aplicar el método de preparación modificado de Schulze.

3.2 Método de preparación de palinofacies

El estudio de la materia orgánica sedimentaria en carbones no se ha desarrollado debido a la falta de un método de preparación estándar que permita diferenciar claramente los componentes orgánicos del carbón. Sin embargo, a lo largo de la historia desde aproximadamente los años 40 hasta el presente se han implementado una serie de procedimientos palinológicos que no eran adecuados para la preservación de todos los componentes orgánicos ya que en muchos casos son tratamientos ácidos muy severos que alteran principalmente los tejidos vitriniticos y las características fluorescentes de la materia orgánica.

Los métodos palinológicos para la preparación de palinofacies no han cambiado sustancialmente desde Combaz (1964) hasta nuestros días, utilizando para la preparación de placas de palinofacies ácidos como el HCl, HF y HNO₃. Algunos métodos de preparación que son utilizados ampliamente por palinólogos y paleobotánicos en la extracción de microfósiles para carbones bituminosos (duros), son: el método de Schulze, combinaciones con ácido nítrico y el proceso de ácido bromo - nítrico. Cada uno de estos métodos ha sido modificado por varios autores Brown (1960). Algunas técnicas de preparación de palinofacies se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4. Técnicas de preparación de palinofacies

Componentes utilizados en la preparación	Autor y Fecha
Ácido nítrico, clorato de potasio y amoníaco.	(Schulze, 1855)
Ácido nítrico, hidróxido de sodio, clorato de potasio, alcohol.	(Miner, 1932)
Ácido nítrico, hidróxido de potasio.	(Thiergart, 1950)
Ácido nítrico, hidróxido de potasio, ácido fluorhídrico	(Surange, 1953)
Bromo, ácido nítrico.	(Dijkstra, 1946)

En el caso particular de los carbones del trópico, los métodos de aislamiento de tejidos vegetales y palinomorfos en su concepción tradicional fallan notoriamente, ya sea por destrucción excesiva o inactividad. En todos los casos se trata de aislar una cantidad adecuada, no solo de los palinomorfos, sino también los tejidos vegetales y animales, en tan buen estado de preservación como sea posible y con una tolerancia mínima a la destrucción; esto implica emplear técnicas más apropiadas para preservar la mayor cantidad de la materia orgánica, presente en los carbones, lutitas carbonosas y calizas. A pesar de que la gran mayoría de los laboratorios dicen seguir técnicas conocidas, en la práctica no existe tal estandarización, ya que se dispone de un amplio campo de acción para desarrollar variaciones desde sutiles hasta muy importantes e incluso nuevos pasos o rutinas diferentes, de las cuales depende el resultado final. En muchos casos, el éxito de una etapa depende de una variación a primera vista poco relevante y también es normal que cada muestra requiera de alguna modificación para ser procesada con éxito.

En la tabla 5 se encuentran algunos métodos recientes sobre la preparación de Palinofacies:

Tabla 5. Métodos recientes de preparación de palinofacies

Método	Autor y año	Edad de las rocas
No usan ácidos. Usan (NaPO ₃) ₆ y alguna de las siguientes sustancias: acetona o alcohol blanco.	(Riding & Kyffin-Hughes, 2010a)	Carbonífero
Usan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, lo complementan con separación en líquidos densos.	(M. G. M. Filho et al., 2010a)	Oligoceno
Usan hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.	(Chambers, Van Geel, & Van Der Linden, 2010)	Cuaternario
Usan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.	(El Atfy et al., 2017)	Paleoceno y Cretáceo
Usan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, lo complementan con separación en líquidos densos.	(Jurkowska & Barski, 2017)	Cretáceo
Usan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.	(Singh et al., 2017)	Paleozoico
Usan ácido clorhídrico y separación en líquidos densos.	(Koch, Prtoljan, Husinec, & Hajek-Tadesse, 2017a)	Jurásico Superior
Usan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.	(Koch et al., 2017a)	Cretáceo Superior
Usan ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.	(Bessong et al., 2018)	Cretáceo

Según lo anterior se puede evidenciar que en el mundo existen técnicas de preparación de las palinofacies, sin embargo, las metodologías realizadas por los diferentes autores en la mayoría de los casos usan ácidos clorhídrico y fluorhídrico, los cuales, deterioran la materia orgánica, como lo demostraron Ruiz y Blandón (2013). Cabe destacar que los métodos de preparación pueden variar en función de la edad de las rocas, la madurez y el tipo de materia orgánica presente.

3.3 Correlación análisis de palinofacies y análisis geoquímicos.

En la tabla 6 se encuentran las relaciones entre análisis de palinofacies con análisis geoquímicos.

Tabla 6. Estudios donde relacionan el análisis de palinofacies con estudios geoquímicos

Artículo	Autor y fecha	Comentario
Organic facies and palynofacies: Nomenclature, classification and applicability for petroleum source rock evaluation	(Ercegovac & Kostić, 2006)	<p>La alta presencia de materia orgánica amorfa es un indicador o un factor fundamental para decir si una roca es potencial generador de hidrocarburos.</p> <p>Por otro lado, componentes con alta fluorescencia son generadores de hidrocarburos, como es el caso de la materia orgánica amorfa, las cutículas, las resinas y las algas.</p>
Hydrocarbon source rock potential in the southwestern Gulf of Suez graben: Insights from organic geochemistry and palynofacies studies on well samples from the Ras El Bahar Oilfield	(El Diasty, El Beialy, Mostafa, El Adl, & Batten, 2017)	<p>La integración de datos palinológicos y geoquímicos permite determinar el potencial de generación de hidrocarburos de manera más confiable que cualquiera de estos por sí solo.</p> <p>Se clasificó la materia orgánica en dos grupos:</p> <p>Grupo A) Materia orgánica amorfa terrestre, traqueidas y cutículas. En menor porcentaje granos de polen, espora trilete, espora de hongos, dinoclastos.</p> <p>Grupo B) materia orgánica amorfa marina y en menor proporción dinoflagelados.</p> <p>Las Palinofacies del grupo A indican propensión al kerógeno tipo III, es decir producción de gas. Se correlaciona con valores de IH (88 – 261 mg HC / g TOC)</p> <p>El grupo B, se considera mixto respecto al tipo de kerógeno tipo II / III.</p>
Palynofacies and geochemical analyses of the Upper Cretaceous–Eocene succession, western Sirte Basin, Libya: Palaeoenvironmental interpretation and implications for hydrocarbon generation potential	(El Atfy et al., 2017)	<p>La integración de palinofacies y datos geoquímicos es más efectiva para evaluar el potencial de hidrocarburos de las rocas fuente que confiar en uno u otro método en sí mismo , por ejemplo, (El Diasty, El Beialy, Abo Ghonaim, Mostafa, & El Atfy, 2014) El Diasty et al., 2014).</p> <p>En este documento se expone que las rocas propensas a generar gases son las que contienen en su mayoría materia orgánica amorfa terrestre, con algunas porciones de fitoclastos. La presencia de este tipo de materia orgánica se relaciona con los siguientes resultados geoquímicos. TOC de 0,35 a 0,99% , S2 de 0,31 - 0,84 mg de HC / g de roca y un IH de 71,18 - 163,96 mg HC / g TOC</p>
Palynofacies and paleoenvironment of the Upper Jurassic mudsupported carbonates, southern Croatia: Preliminary evaluation of the hydrocarbon source rock potential	(Koch et al., 2017a)	<p>Las rocas calizas en el estudio realizado, se caracterizan por tener un dominio cerca del 80% de materia orgánica amorfa relacionado con los siguientes resultados geoquímicos TOC (0,49 - 4,02% en peso), los valores IH son de 73 a 558 mg HC / g TOC, lo que indica un kerógeno de Tipo II a Tipo II / III</p>

4 Marco Teórico

4.1 Localización, Marco geológico y estratigráfico

4.1.1 Localización

El Valle del Magdalena se encuentra localizado en el valle inter - andino generado por el río Magdalena, el cual se encuentra cortando algunos de los departamentos del territorio colombiano. La zona de estudio se encuentra ubicada en lo denominado Valle Medio del Magdalena en jurisdicción del Departamento de Santander y aledaña al municipio de Barrancabermeja, donde se encuentran aflorando las Formaciones La Luna y Umir.

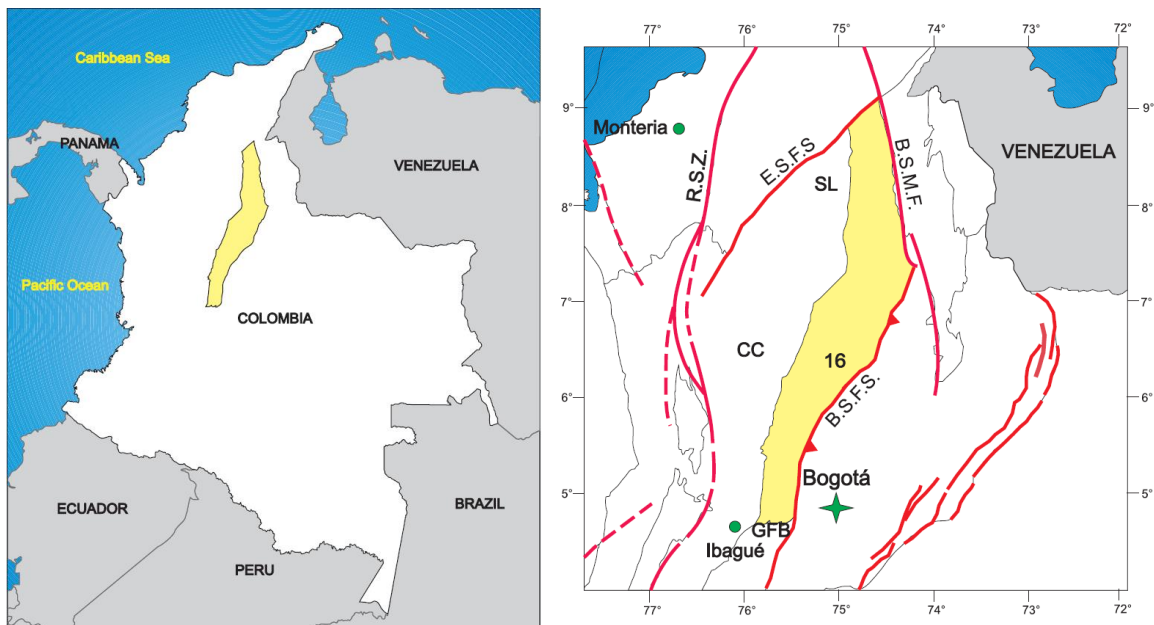


Figura 3. Ubicación de la cuenca del Valle Medio del Magdalena. Tomado de Barrero, D; Pardo, A; Vargas, C; Martinez (2007)

4.1.2 Marco geológico

La cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM) está localizada geomorfológicamente a lo largo de la porción central del valle cursado por el río Magdalena, entre las cordilleras Oriental y Central de Los Andes colombianos, cubriendo un área de 32.000 km². Comprende parte de los departamentos de Boyacá, Santander, Cundinamarca y Antioquia, entre otros (ANH, 2012).

Estructuralmente, la cuenca del VMM se encuentra limitada al Este por un sistema de fallas imbricado de cabalgamiento (Sistema de Fallas La Salina), al Oeste se encuentra la Cordillera Central, la Falla Palestina, al Norte la Falla Bucaramanga - Santa Marta y al Sur la Falla de Cambao.

Geológicamente el Valle Medio del Magdalena es una cuenca compleja, formada como resultado de varios eventos geológicos. El período Jurásico Tardío a Cretáceo Temprano se caracterizó por procesos distensivos de bloques, permitiendo el desarrollo de grabens, en respuesta al proceso de rifting (fracturamiento o agrietamiento de la corteza terrestre) que ocurrió durante la separación del margen noroeste del continente suramericano, con respecto al norteamericano. Dicho evento generó el crecimiento de un gran aulacógeno dispuesto en sentido noroeste – sureste, que propició el ingreso del mar cretácico. La fase de sedimentación del sistema de grabens fue rellenado por depósitos calcáreos de carácter netamente continentales de origen fluvial (Córdoba, 2001).

Posteriormente, a comienzos del Berriasiano - Valanginiano ocurrió la sedimentación de eventos marinos someros en dos cuencas de rift, separadas por el alto del paleomacizo de Floresta-Santander (Cooper et. al., 1995). La tasa de subsidencia en estas dos cuencas fue relativamente alta, especialmente en el lapso Valanginiano – Hauteriviano. Los eventos de subsidencia cesaron a comienzos del Aptiano y las dos cuencas se unen formando una cuenca macro en la cual se depositan sedimentos de plataforma media a externa, la máxima profundización de esta fase es alcanzada en el Albiano medio.

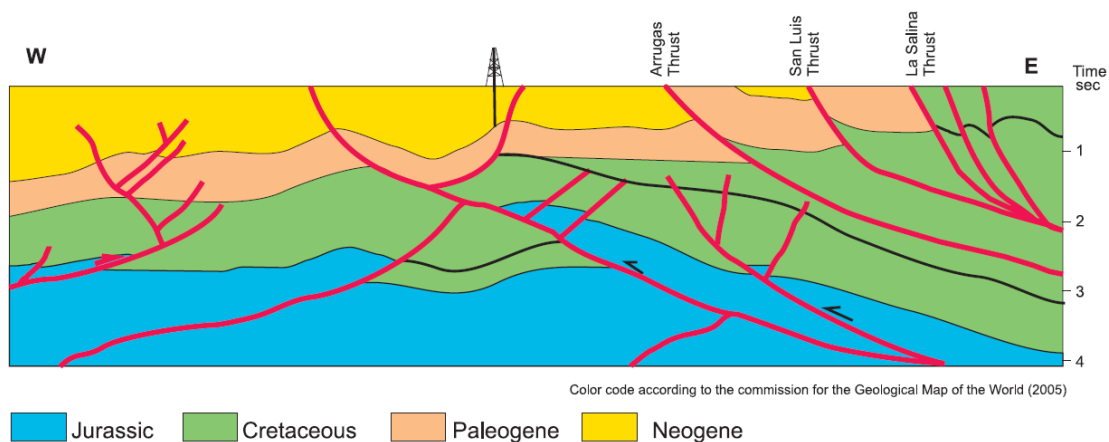


Figura 4. Sistema de fallas del Valle Medio del Magdalena. Tomado de Barrero, D; Pardo, A; Vargas, C; Martinez (2007)

4.1.3 Marco estratigráfico

Las rocas que se encuentran aflorando en el VMM poseen edades que van desde el Jurásico Tardío hasta el Cuaternario, donde sobresalen las siguientes Formaciones de base a techo: Arcabuco, Tambor, Cumbre, Rosablanca, Paja, Tablazo, Simití, La Luna, Umir, Lizama, La Paz,

Esmeraldas, Mugrosa, Colorado, Real, Honda y Mesa. Aquí solamente se describirán las dos Formaciones que se estudiaron.

Formación La Luna

Fue descrita por Garner y el nombre procede de la Quebrada La Luna al NW de Perijá, Zulia (Venezuela). En Colombia fue introducido el término por geólogos de la Caribbean Petroleum Company (Morales 1958). La unidad está constituida por calizas gris oscuras, arcillosas, lutitas grises a negras, calcáreas, en capas delgadas, lutitas gris oscuras con delgadas intercalaciones de calizas arcillosas, concreciones de calizas con fósiles, que alcanzan más de dos metros de diámetro y capas delgadas de chert negro y también capas fosfáticas hacia la parte superior.

En el Valle Medio del Magdalena la Formación La Luna se subdivide en tres miembros: el inferior Salada, el intermedio Pujamana y el superior Galembo. El ambiente de depositación es marino de aguas relativamente poco profundas, con poca ventilación en el fondo. El contacto de la Formación La Luna con la infrayacente Formación Simití es concordante. Entre las Formaciones La Luna y Umir existe una ligera discontinuidad estratigráfica. En el Valle Medio del Magdalena le asignan una edad del Turoniano al Santoniano, (Morales 1958).

A continuación, se tendrán las descripciones de los miembros Salada, Pujamana y Galembo:

Miembro Salada: Este miembro suprayace la Formación Simití, de edad Albiano - Cenomaniano. Está constituido por lutitas negras laminadas, a menudo silíceas y algunos niveles de calizas negras. Espesor aproximado de 50 a 100 m. Su edad se ubica en el Turoniano inferior, (Morales 1958).

Miembro Pujamana: Esta constituido principalmente por lutita calcárea de color gris a negro. En algunos sectores aparece intercalado con arenisca hacia la base de este miembro. Su espesor aproximado es de 50 – 225 m. Su edad se sitúa en el Turoniano superior y Coniaciano inferior, (Morales 1958).

Miembro Galembo: Es una secuencia de lodolitas calcáreas, intercaladas con delgadas capas de caliza, capas de arenisca fosfática y niveles delgados de chert con colores azules y negros. Su espesor varía entre 180 – 350 m. Su edad fue definida entre el Coniaciano y Santoniano, (Morales 1958).

Formación Umir

Descrita por Huntley; la localidad tipo se encuentra en la Quebrada Umir al oriente del cerro del mismo nombre en Santander. Consta de lutitas grises a negras, carbonosas, micáceas, con concreciones ferruginosas, lutitas grises a gris oscuras, carbonosas, con nódulos ferruginosos, intercalaciones de areniscas y limolitas, grises, carbonosas y micáceas. También es común la presencia de capas explotables de carbón de 0,60 a 5,00 m de espesor. El ambiente es nerítico. El espesor se ha calculado entre 1.000 y 1.400 m. La Formación Umir descansa en discontinuidad estratigráfica sobre el miembro Galembo de la Formación La Luna. El contacto

superior con la suprayacente Formación Lisama es concordante. Los foraminíferos estudiados por varios autores determinan una edad del Campaniano – Maastrichtiano (Morales 1958).

En la Figura 5, se encuentra la columna estratigráfica de la cuenca del Valle del Medio Magdalena.

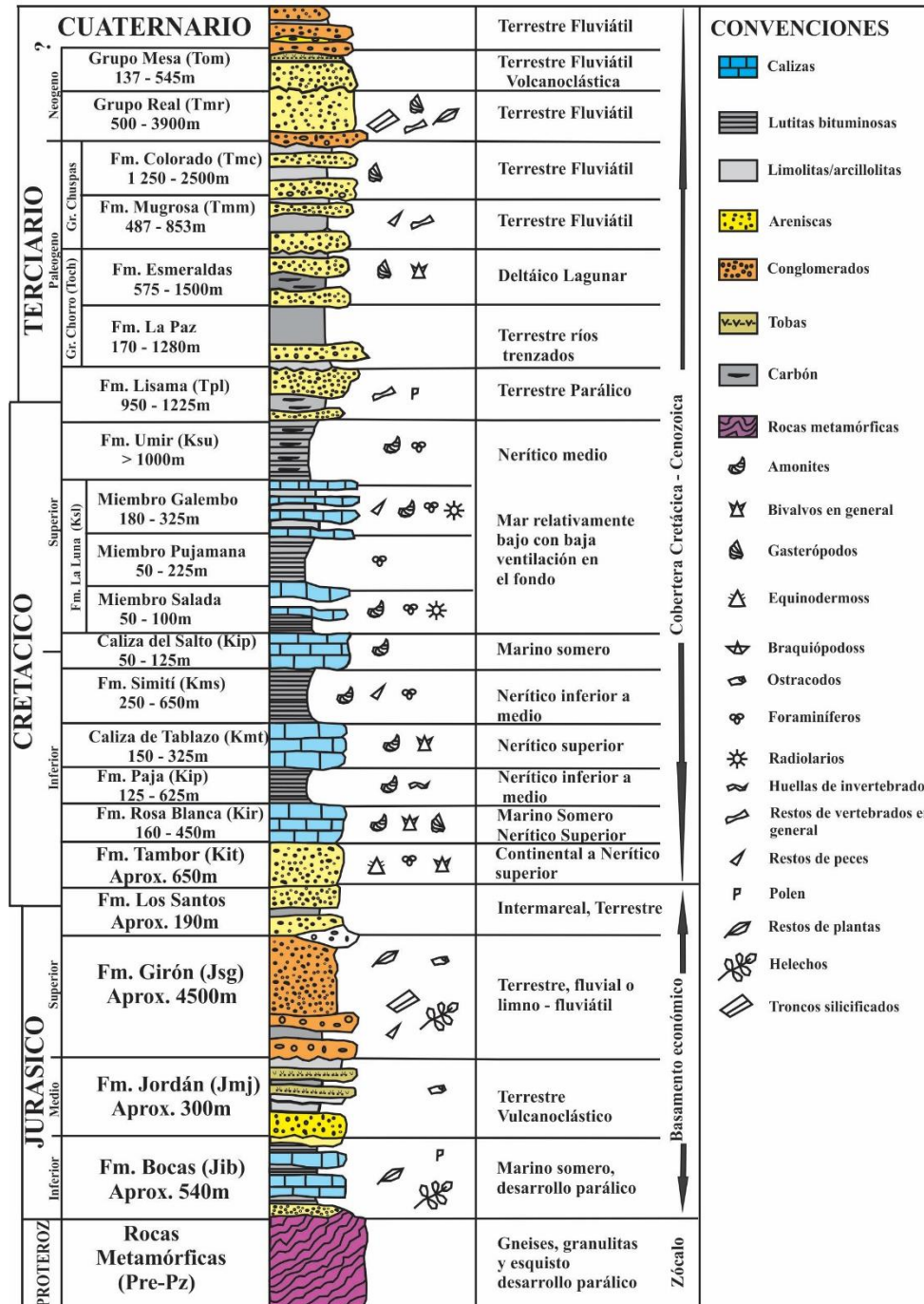


Figura 5. Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del Valle del Medio Magdalena. Modificada de Ecopetrol.

4.2 Análisis Próximos y Carbono orgánico total

4.2.1 Análisis próximos

Los análisis próximos de carbón según norma se definen como la determinación de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo, azufre y poder calorífico. Estos análisis se realizan con el fin de caracterizar las muestras, usualmente son aplicados a carbones, pero también se pueden utilizar en otras rocas.

4.2.2 Carbono Orgánico Total (Cantidad de materia orgánica)

La abundancia de materia orgánica en los sedimentos se suele expresar como el porcentaje relativo de carbono orgánico en peso seco. El carbono orgánico total (COT) se determina en un dispositivo a través de la combustión del carbono orgánico en CO₂ en una atmósfera de oxígeno utilizando el residuo descarbonatado de la muestra (después de que el carbono en forma de carbonato se haya eliminado mediante tratamiento con ácido). Este procedimiento realmente determina solo el contenido de carbono orgánico, y no la materia orgánica total o kerógeno. En algunos casos, la materia orgánica extraíble (bitumen) se elimina antes de la determinación del carbono orgánico. El porcentaje de carbono orgánico correspondiente al bitumen generalmente no es más del 0.1% o 0.2% del total (Borrego, 2017). Sólo una parte de la materia orgánica es carbono (el resto, en orden de importancia, es principalmente O, H, N y S). Incluso si hay 100% de materia orgánica, no habrá 100% COT.

4.2.3 Calidad de la Materia Orgánica

La materia orgánica que se encuentra en las rocas sedimentarias, por lo general representa la fracción sedimentaria más baja. Está formada por moléculas orgánicas (monómeros y polímeros) que se derivan directa o indirectamente de la parte orgánica de los organismos que están compuestos por carbono, hidrogeno, oxígeno y azufre. Las partes esqueléticas, conchas, huesos, espinas y dientes no hacen parte de esta definición (Borrego, 2017). La materia orgánica sedimentaria se deriva de la materia orgánica viva y de los productos de su metabolismo. El tipo de materia orgánica depositada e incorporada en sedimentos depende en gran parte de la asociación natural de los diversos grupos de organismos en diversas divisiones de la facies. La composición química de la biomasa en un área determinada, y en un momento dado, depende principalmente del entorno físico y químico, del hábitat biológico y del nivel evolutivo de los organismos. Los factores ambientales determinantes incluyen la luz, la temperatura, los nutrientes y las condiciones del agua (por ejemplo, corrientes, temperatura, etc.), además de la presencia de grupos de organismos. (Borrego, 2017).

La cantidad y calidad de la materia orgánica acumulada en el sedimento son básicamente el resultado de la influencia combinada de la productividad de la biomasa, la degradación bioquímica y de los procesos de depósito de materia orgánica, la cual consiste en una variedad diversa de compuestos, cada uno de los cuales difiere en sus características bioquímicas inherentes y en la susceptibilidad al ataque microbiano (Tyson, 1995).

La materia orgánica está compuesta por dos fracciones: kerógeno (fracción de la materia orgánica insoluble en solventes orgánicos) y bitumen (fracción de la materia orgánica soluble en solventes orgánicos). El término más común usado para describir la materia orgánica fósil en rocas sedimentarias es kerógeno. En ausencia de hidrocarburos migratorios, el kerógeno es generalmente el 95% o más de la materia orgánica total en rocas sedimentarias (Tyson, 1995).

El kerógeno está compuesto por materia orgánica particulada (constituyente orgánico de las rocas sedimentarias) y el bitumen está compuesto por materia orgánica molecular (compuestos orgánicos moleculares: compuestos saturados, aromáticos y polares - resinas y asfaltenos).

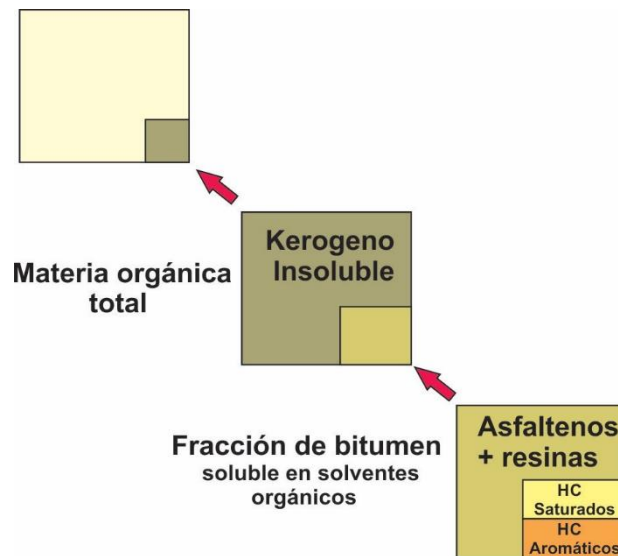


Figura 6. Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias antiguas (Borrego, 2017)

Existen metodologías para estudiar cada una de las fracciones de la materia orgánica. Debido a las características de cada fracción de la materia orgánica, se estudian utilizando diferentes técnicas. Para el estudio del bitumen se utilizan técnicas geoquímicas orgánicas; tales como extracción con solvente; cromatografía líquida (LC); cromatografía de gases (GC); Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC - MS), etc. Ahora, para los estudios de kerógenos se utiliza una asociación de técnicas microscópicas y geoquímicas. Las técnicas de examen microscópico (luz blanca transmitida, luz blanca reflejada y fluorescencia UV) se pueden aplicar tanto a la roca que contiene kerógeno como al kerógeno previamente aislado.

A continuación, se describe brevemente las características de cada tipo de kerogeno, y en las Figuras 7 a 9, se presentan algunas imágenes representativas de cada uno de los componentes de los diferentes tipos de kerogeno.

Kerógeno tipo I:

- Presenta una alta relación atómica de H/C y una relación baja de O/C.
- Comprende mucho material lipídico, particularmente cadenas alifáticas.
- Este tipo de Kerógeno se deriva principalmente de lípidos de algas (algas de agua dulce) o de materia orgánica enriquecida en lípidos por actividad microbiana (OMA).
- Presenta un alto potencial para la generación de hidrocarburos líquidos.

Kerógeno tipo II:

- Es particularmente frecuente en muchas rocas fuente del petróleo con una relación H/C relativamente alto y baja relación de O/C.
- Cadenas alifáticas de longitud moderada y anillos nafténicos.
- Comprende granos de polen, esporas, cutículas, resinas y materia orgánica Marina depositadas en un ambiente reductor, con contenido de azufre medio a alto.
- Presenta un alto potencial para la generación de hidrocarburos líquidos y gaseosos.

Kerógeno tipo III:

- La relación H/C es baja, y la relación de O/C es comparativamente más alta que los otros 2 tipos de Kerógeno.
- Contiene en su mayoría grupos funcionales poliaromáticos y oxigenados, con cadenas alifáticas.
- La materia orgánica se deriva principalmente de plantas superiores terrestres, rico en vitrinitas.
- El potencial del aceite es moderado, aunque este kerógeno puede todavía generar gas abundante en mayor profundidad, con inclusiones de kerógeno tipo II podría generar algo de líquidos.

Kerógeno tipo IV:

- Formado por partículas inertes que han sido muy oxidadas o altamente retrabajada
- No tiene potencial de generación de hidrocarburos.

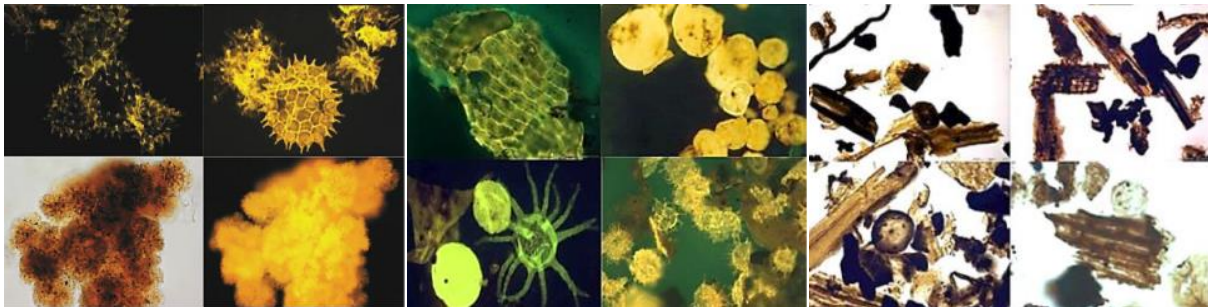


Figura 7. Materia orgánica, dominante en un Kerogeno tipo I

Figura 8. Materia orgánica, dominante en un Kerogeno tipo II

Figura 9. Materia orgánica, dominante en un Kerogeno tipo III

Según Tyson (1995) los principales objetivos de la microscopía son determinar los siguientes parámetros:

- Origen de la materia orgánica (precursores botánicos).
- Porcentajes relativos de los distintos componentes.
- Estado de conservación de los distintos componentes.
- Potencial generador de hidrocarburos de la materia orgánica.
- Grado de alteración térmica (madurez) de la materia orgánica.
- Naturaleza de la deposición paleoambiente.
- Condiciones redox (reducción versus oxidación).

4.2.4 Madurez de la Materia Orgánica

La transformación fisicoquímica de la materia orgánica durante la historia geológica de las cuencas sedimentarias no se puede considerar como un proceso aislado. Dicha transformación está controlada por los mismos factores que también determinan las variaciones de composición de la fracción mineral (fase inorgánica sólida) y del agua intersticial de los sedimentos: actividad biológica en una etapa temprana, luego la temperatura y la presión (Borrego, 2017). La química de la materia orgánica contenida dentro de una roca sedimentaria cambia con el tiempo, reflejando su temperatura y su historia de enterramiento. Este cambio o madurez térmica se mide y se puede combinar con la calidad de la materia orgánica. El nivel de madurez es el producto de una serie de variables, como la configuración tectónica, la historia de enterramiento y la historia térmica.

La materia orgánica en las rocas sedimentarias sufre numerosos cambios en la composición, que son causados inicialmente por la actividad biológica (microbiana) que sigue por la acción de la temperatura y la presión. Esta serie continua de procesos se denomina maduración térmica y se divide en etapas consecutivas de evolución: diagénesis, catagénesis, metagénesis y metamorfismo. Estas etapas consecutivas de evolución actúan sobre el ciclo del carbono y provocan, de manera irreversible, cambios progresivos en la composición de la materia orgánica

sedimentaria. Cada etapa se caracteriza por diferentes tipos de procesos químicos (Borrego, 2017).

El nivel de maduración se evalúa normalmente y más fácilmente a partir de la reflectancia de la vitrinita, pero las propiedades de fluorescencia de liptinita y vitrinita también se pueden usar como un indicador de rango. Siempre que la vitrinita se identifique correctamente, la reflectancia de la vitrinita proporciona el método más directo y preciso de evaluación de rangos para la mayoría de las muestras. La medición de la reflectancia de la vitrinita arroja la siguiente información:

Tabla 7. Relación reflectancia de la vitrinita y grado de madurez

Reflectancia de la Vitrinita	Grado de Madurez
0,2 – 0,5	Inmadura
0,5 – 0,7	Madurez temprana
0,7 – 1,0	Ventana del aceite
1,0 – 1,3	Ventana tardía
1.3 – 2,0	Ventana de gas húmedo
2,0 – 4,0	Ventana gas seco
>4,0	Sobre Madura

Modificada a partir de (Bertrand y Malo, 2012)

4.3 Extracción de bitumen y Cromatografía líquida

4.3.1 Extracción de bitumen

Cuando se da la acumulación de sedimentos ricos en materia orgánica, algunos procesos microbianos convierten esta materia orgánica en gas metano. Seguido de esto, se da el enterramiento y diagénesis de la roca, que se presenta acompañada con variaciones en la temperatura, esta última aumentando progresivamente respecto a la profundidad, y permite que se obtenga una materia orgánica insoluble denominada kerógeno.

Del proceso anteriormente descrito y con aumentos en el gradiente de temperatura se genera el bitumen, entendido como el extracto derivado de la disolución del kerógeno respecto a la materia orgánica.

El bitumen se utiliza para evaluar la calidad, tipo y grado de madurez de una roca fuente. Es importante anotar que desde el C1 a C40 se extiende el grupo de HC en los sedimentos que permiten caracterizar el potencial de generación, y se da la realización del análisis C15+ para

caracterizar la roca fuente; ya que esta fracción contiene todos los HC biogénicos, debido a que estos son sensibles a los cambios de temperatura.

4.3.2 Cromatografía líquida

Los biomarcadores suelen ser componentes traza en aceites y bitúmenes los cuales normalmente deben concentrarse antes del análisis (Borrego, 2017). Algunos laboratorios utilizan habitualmente cromatografía de columna abierta con sílice gel activado para separar compuestos saturados, aromáticos y NSO (nitrógeno, azufre y oxígeno que no contienen hidrocarburos) de crudos y extractos de roca. La separación se realiza en función de la polaridad de los compuestos presentes, con disolventes orgánicos. La fracción saturada representa los compuestos no aromáticos que incluyen cicloalcanos normales, ramificados, la fracción aromática contiene compuestos orgánicos con uno o más anillos insaturados, como monoaromáticos y aromáticos policíclicos.

4.4 Cromatografía de gases y Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

4.4.1 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (GC) es el principal método de análisis para compuestos orgánicos volátiles estables térmicamente presentes en mezclas que pueden abarcar un amplio rango de complejidad (Borrego, 2017). La fracción saturada a analizar se inyecta en el cromatógrafo de gases, cada inyección de la muestra se vaporiza y se mezcla con un gas portador inerte (helio) y luego se desplaza a través de una columna capilar. En esta columna se produce la separación de los componentes químicos individuales. La separación de los hidrocarburos se logra principalmente según el peso molecular y su volatilidad.

4.4.2 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Los compuestos separados en la cromatografía de gases entran en secuencia a la cámara de iones del espectrómetro de masas, donde se analizan en la misma secuencia. Cada compuesto que ingresa en el espectrómetro de masas es bombardeado con un haz de electrones de alta energía que ioniza las moléculas eliminando un electrón. Sin embargo, los iones moleculares formados de esta manera son inestables; la mayoría se separan para dar una variedad de iones de fragmentos más pequeños. La molécula y los iones de fragmentos producidos de esta manera difieren en masa, pero la mayoría tienen una carga de +1. Debido a las diferencias en su masa/carga causada por diferencias en la masa, se pueden separar mediante un campo magnético o filtros de masa de cuádruplo. Los iones separados se mueven secuencialmente hacia el detector donde se registran las abundancias relativas de cada masa (Borrego, 2017).

Las diversas clases de biomarcadores se fragmentan de manera característica en el espectrómetro de masas, dependiendo de sus estructuras moleculares (por ejemplo, m/z 85, 191, 217 y 218 para n-alcános, terpanos y estéranos, respectivamente) (Borrego, 2017).

4.5 Biomarcadores

Los biomarcadores (fósiles químicos) son compuestos orgánicos sedimentarios cuyos esqueletos básicos sugieren un vínculo inequívoco con productos naturales contemporáneos conocidos, y fueron sintetizados por la biota presente en el momento de la deposición del sedimento (Borrego, 2017). Los lípidos derivados de organismos que aportan materia orgánica a los ambientes de deposición se pueden conservar en el registro sedimentario, donde pueden actuar como marcadores biológicos (biomarcadores) tanto para los organismos como para las condiciones ambientales que prevalecen en el momento de la deposición (Borrego, 2017).

Como resultado, la materia orgánica depositada en diferentes ambientes se caracteriza por diferentes señales moleculares, que dependen tanto del ensamblaje de organismos que contribuyen material orgánico al sedimento como de las condiciones ambientales. Por lo tanto, el estudio geoquímico orgánico de la materia orgánica conservada en los sedimentos puede proporcionar información valiosa que incluye los organismos de origen biológico que generaron la materia orgánica, las condiciones ambientales que prevalecieron en la columna de agua y el sedimento en el momento, la historia térmica de la roca y el aceite, y el grado de biodegradación microbiana.

4.6 Diseño de experimento

Por medio de la realización de un diseño de experimento se pueden analizar los datos obtenidos a través de modelos estadísticos cuyo fin es observar la interacción entre las variables independientes, y como inciden en la variable dependiente. Montgomery (2004) expone que la importancia del diseño de experimentos radica en la necesidad que tienen las empresas de contar con procesos óptimos con la menor variabilidad, para incrementar la calidad de sus productos o servicios.

Es importante traer a colación, que el diseño experimental realizado, se hizo bajo las condiciones de aleatorización, como los métodos estadísticos lo establecen, con el objetivo de evitar la dependencia entre las muestras y garantizar que los resultados sean puramente causados por las variables dependientes y no por el experimentador. Por otro lado, es importante la realización de réplicas para obtener una estimación del error experimental y comparar la variación entre un tratamiento y otro de una misma muestra bajo las mismas condiciones. Los tratamientos son los diferentes procesos cuyos efectos van a ser medidos o comparados. Sin embargo, por el alto número de tratamientos y muestras a realizar solo se consideró realizar la réplica de un

tratamiento, y la validación de los demás tratamientos mediante la preparación de una muestra, para evaluar el nivel de predicción de las ecuaciones obtenidas. Además, se debe tener en cuenta que la realización de los experimentos se realizó en un laboratorio donde la mayoría de las causas de variabilidad están muy controladas, por lo tanto, el error experimental tiende a ser pequeño, obteniendo una baja variación en los resultados del experimento.

Para el desarrollo de un diseño experimental, en primer lugar, se deben identificar las variables independientes y la variable dependiente o dependientes según sea el caso. Las variables independientes son aquellas que podrían generar variabilidad en la respuesta. Y la variable dependiente (variable respuesta) es aquella que podría ser afectada por las variables independientes. Muchas veces aparecen variables de ruido en el diseño experimental, pero estas variables no se pueden controlar por el experimentador, de allí es muy importante garantizar las mismas condiciones de experimento entre los tratamientos realizados.

En segundo lugar, se debe seleccionar el diseño experimental de acuerdo con las necesidades identificadas. El diseño seleccionado, corresponde a un diseño factorial, el cual permite identificar el efecto que tiene cada una de las variables independientes sobre la variable dependiente, de igual manera identificar los efectos de las interacciones entre las variables independientes sobre la variable dependiente.

A las variables independientes se les llamará factores y a las magnitudes de los factores se les denominará niveles. Un factor entonces es una variable independiente que podría afectar la variable respuesta, y este se puede controlar por el experimentador. Mientras los niveles son las magnitudes o las intensidades que se le asigna a cada factor.

El diseño experimental seleccionado, es un diseño factorial 2^3 , con 2 niveles y 3 factores, lo que en total arroja la realización de 8 tratamientos por muestra estudiada. Este diseño corresponde a un diseño factorial completo, es decir considera todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores seleccionados. Es esencial evaluar este diseño por medio del uso de la R^2 de predicción, la cual indica la variabilidad de los valores de la variable respuesta, este indicador es muy importante porque permite determinar si el modelo usado es el adecuado. Según Varela et al. (2011) un R^2 a partir de 70% es un modelo que funciona bien, pero aún puede mejorar, a partir de 80% es un modelo excelente, si se llega a un 95% es un gran logro, pero a partir del 95% hasta el 100% de la explicación seguramente se está mintiendo o hay algún error. Autores como Montgomery (2004) nombran que a partir de una R^2 de más de 50% de explicación a un funcionamiento de algún sistema o problema, ya deben de tomarse en cuenta dichos factores para explicar la respuesta, pues ya está explicando más de la mitad de la variación,

En resumen, los pasos para el diseño experimental realizado fueron los siguientes:

- Planteamiento del problema, y definición de la variable respuesta de interés.
- Selección de factores, y niveles de factores.
- Selección del diseño experimental.
- Realización del experimento.

- Tratamiento estadístico de los resultados.
- Análisis de resultados.

5 Metodología

A continuación, en la Figura 10, se muestra la metodología para la preparación de las muestras y el análisis de resultados.

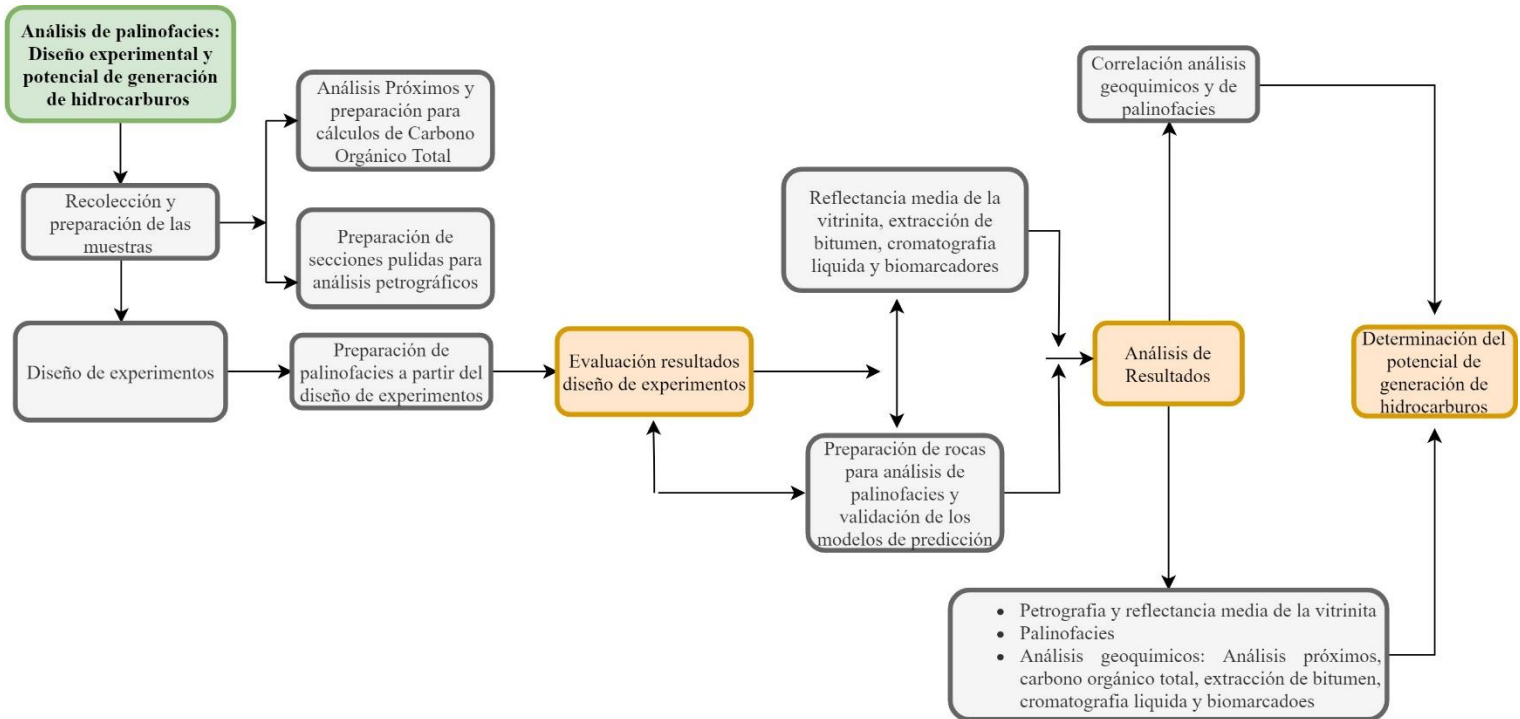


Figura 10. Metodología de investigación

5.1 Recolección y preparación de muestras

El muestreo se realizó en varios sectores de las Formaciones La Luna y Umir, pertenecientes a la cuenca del Medio Magdalena. La toma de muestras se desarrolló en diferentes afloramientos de las formaciones, tomando muestras de canal en todo el estrato identificado, mediante un corte perpendicular a la estratificación, para poder garantizar que los resultados de los análisis efectuados representaran el estrato.



Figura 11. Muestreo de canal Formación Umir



Figura 12. Muestreo de canal Formación La Luna

Se recolectaron muestras de la parte superior, intermedia e inferior de cada una de las formaciones. Se tomaron muestras de carbón, lutitas carbonosas, calizas carbonosas y areniscas. El tamaño de muestra para cada ply fue de aproximadamente de 2 kg y de 4 – 16 kg para la muestra total.

En la Tabla 8, se tiene la localización, el número de muestras por Formación y el tipo de roca que se muestreó.

Tabla 8. Numero de muestras y tipo de roca por Formación

Formación	Descripción	Número de Muestras	Tipo de Roca
Umir superior	Costado de la Quebrada Triguereña (QT)	8	Lutita Carbonosa
Umir intermedia superior	Kilómetro 26 (Km 26)	3	Carbón
Umir intermedia	Quebrada Matecaao Principal (QMCP)	4	Carbón
Umir intermedia	Afluente Quebrada Matecaao (QMC)	4	Lutita Carbonosa
Umir intermedia inferior	Lado Derecho Quebrada Matecaao (LQMC)	8	Carbón
Umir inferior	Quebrada la Sorda Principal (QS)	6	Carbón
La Luna superior	Estación 1. Afluente Quebrada la Sorda (AQS)	5	Arenisca
La Luna superior	Estación 2. Afluente Quebrada la Sorda (AQS)	5	Caliza Carbonosa
La Luna inferior	Kilómetro 40 (Km 40)	2	Caliza Carbonosa
	Total, Muestras	45	

En la Figura 13 aparece la localización de las muestras que se tomaron en cada una de las Formaciones

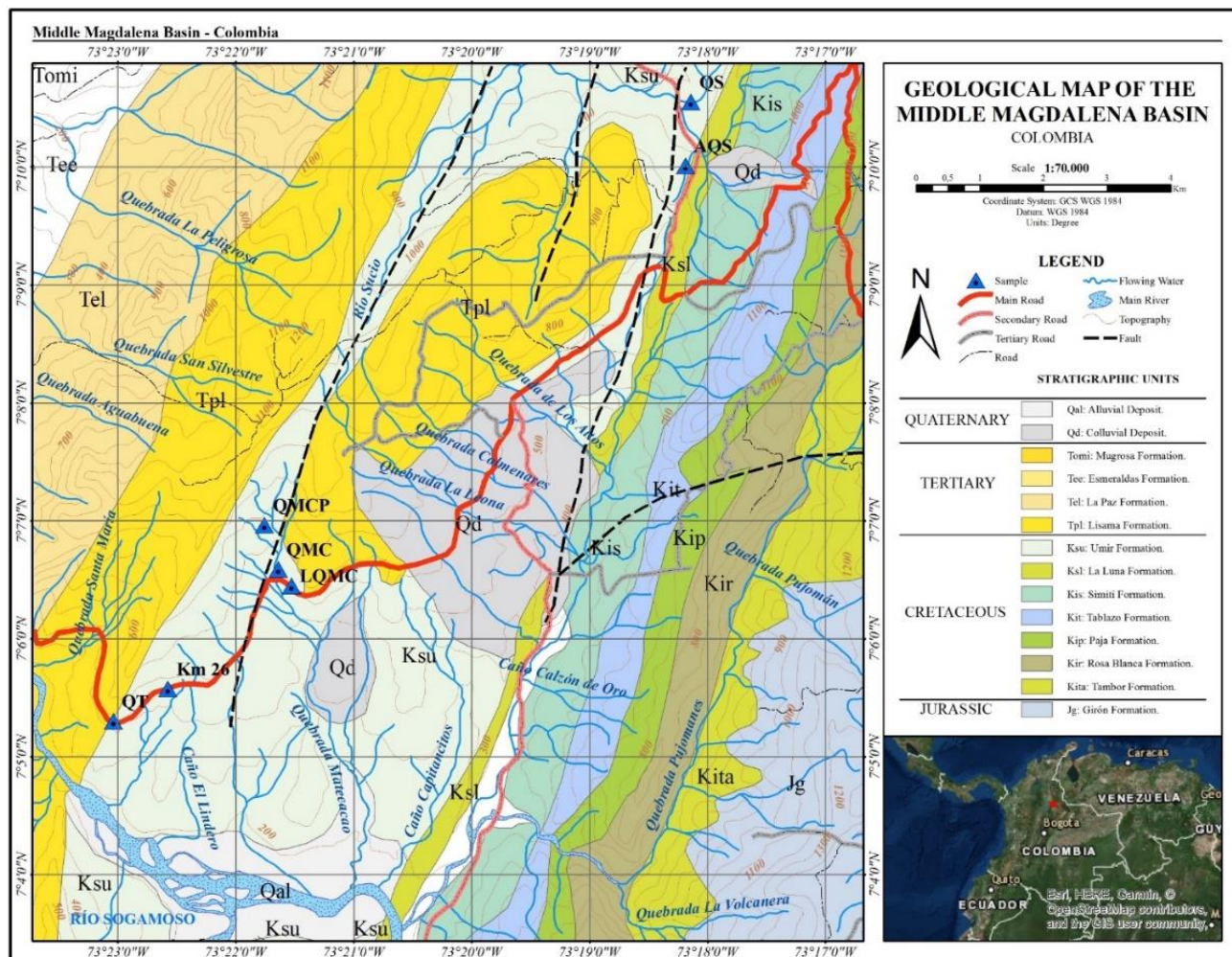


Figura 13. Localización de las muestras

A continuación, se describe el proceso de trituración y molienda de las muestras:

- Trituración de muestras, pasante malla 8 (partículas menores a 2.38 mm). Luego se hace el cuarteo de la muestra y la separación de las fracciones para testigo y para molienda
- Cuarteo de la muestra para realizar molienda a varios tamaños.
- Molienda de la muestra, pasante malla 10 (partículas menores a 2 mm). Se requiere para realizar la preparación de palinofacies.
- Molienda de la muestra, pasante malla 20, (partículas menores a 0.841 mm). Se requiere para realizar análisis petrográficos.
- Molienda de la muestra, pasante malla 60 (partículas menores a 0.25 mm). Esta se requiere para realizar ensayos de análisis próximos y preparación de palinofacies.

Nota: Las muestras trituradas y molidas cuentan con testigos de respaldo en caso de que sea necesario validar los resultados obtenidos.

5.1.1 Análisis próximos y Carbono orgánico total

5.1.1.1 Análisis próximos

Materias Volátiles (norma ISO 562 - 10). Están compuestas de H₂O, H₂, CO₂, HS, metano, amoníaco, benceno, tolueno, naftaleno y vapores de alquitranes. El contenido de materias volátiles está relacionado con la cantidad de extracto de bitumen que pueda tener la muestra y con el contenido de hidrógeno. Este análisis ayuda a establecer el rango de los carbones, y en el caso del estudio del potencial de generación de hidrocarburos es importante tener carbones que no sean maduros, para evitar que estos ya hayan liberado los hidrocarburos presentes.

Cenizas (norma ASTM D3174 – 12): Son los residuos que quedan después de la combustión del carbón. Es importante evaluar este contenido para establecer si es necesario realizar separación de la materia orgánica de la inorgánica por medio de la implementación de líquidos densos, con el objetivo de obtener una muestra lo más pura posible.

Poder calorífico bruto (normal ASTM D5865 – 13): Este tipo de análisis permite establecer cuales muestras son idóneas para la realización de análisis geoquímicos, ya que este va ligado a la calidad de la materia orgánica presente en las rocas.

5.1.1.2 Carbono Orgánico Total

- Se pesan 0,26 g de la muestra, seca y previamente pulverizada, en un crisol de cerámica poroso (de masa conocida). Después del pesaje, las muestras se acidifican con HCl 1:1 en frío, y permanecen por lo menos 24 horas para la eliminación de todo el carbonato.
- Se efectúa el lavado con agua destilada caliente, para la eliminación del cloruro, que puede interferir en el análisis y dañar el material acrílico y electrónico del equipo a lo largo del tiempo. La muestra debe permanecer por una hora en esta etapa, y pasado ese período, se repite el proceso por lo menos cinco veces. En la segunda etapa del lavado, se utiliza agua destilada a temperatura ambiente, hasta que el pH quede cerca de 7. Se deja caer el exceso de agua y las muestras se llevan a un horno.
- Las muestras se secan a 50°C, durante aproximadamente 5 horas. Después del enfriamiento, los crisoles se pesan nuevamente.
- Se procede a realizar el proceso de combustión.
- Finalizada la combustión se procede a pesar la muestra, para calcular el residuo insoluble que se obtiene. Dicho residuo se calcula a partir de la relación de la masa final descarbonatada, con la masa inicial.

5.1.2 Preparación de secciones pulidas para análisis petrográfico

Las secciones pulidas, se efectuaron a partir de 200 gramos de muestra pasante malla 20. El proceso consiste en disponer de un recipiente plástico con forma de cilindro de 5 centímetros de diámetro y 3 centímetros de altura, una de las caras del cilindro se tapa con cinta, para realizar el montaje de la muestra. A continuación, se agrega resina al cilindro aproximadamente hasta 1/3 de la altura del cilindro, en segundo lugar, se agrega una pequeña porción representativa de la muestra y se mezcla. Luego se procede a introducir nuevamente resina en el cilindro, y se deja secar por un día. Finalmente se obtiene una pasta dura que contiene las partículas de roca, la cual se debe pulir hasta lograr un acabado uniforme, que no contenga huecos ni rayones. Luego de preparadas las muestras se observan al microscopio, para hacer los respectivos análisis petrográficos.

5.2 Diseño de experimento

En las Formaciones Umir y La Luna, se aplicó el método de preparación de palinofacies modificado por Blandón et al. (2008), que resultó ser exitoso para los carbones y lutitas carbonosas de la Cuenca del Sinifaná. Se busca conocer si el método de Blandón et al. (2008) es aplicable a las rocas que hacen parte de la Cuenca del Medio Magdalena; por otro lado, identificar cuáles son los factores y los niveles de los factores más significativos en la preparación de las palinofacies, en función de la zona de la formación, y el tipo de roca.

Los factores son:

Temperatura: Es un factor que influye en la cinética de reacción que tiene lugar en la remoción de aceites y ácidos húmicos de las rocas carbonosas. El aumento de la temperatura podría disminuir el tiempo de preparación de las muestras, pero no se conoce en que magnitud; de igual manera se desconoce el efecto de la temperatura en la preservación de la materia orgánica.

Tamaño de partícula: El aumento del área superficial generado por la reducción de tamaño incide en la cinética de reacción, sin embargo, se desconoce el impacto del tamaño en la cinética de la preparación de las palinofacies y el efecto de este factor sobre la preservación de la materia orgánica.

Concentración de amoníaco: El amoníaco es el agente encargado de disolver los aceites y ácidos húmicos que contienen las muestras. Estas sustancias son las que de algún modo contienen la materia orgánica encapsulada, por lo tanto, su uso beneficia la separación y limpieza de la materia orgánica, para poderla ver bajo el microscopio.

Estos son los factores que desde el punto de vista experimental se consideran los más significativos en la variable respuesta, y que por ende se les deben asignar unos niveles para evaluar sus efectos en la preparación de las palinofacies.

Niveles:

Temperatura: En la bibliografía consultada, los métodos de preparación se realizan a temperatura ambiente, además se conoce que a temperaturas por encima a 40°C la materia orgánica podría deteriorarse. Por lo tanto, se escogieron como niveles de la temperatura 25°C y 40°C.

Tamaño de partícula: Tomando como base el método desarrollado por Blandón et al. (2008) y otros autores que se muestran a continuación en la Tabla 9, se establecen que los niveles serán tamaños de partícula que pasen la malla 10 (2 mm) y tamaños de partícula que pasen la malla 60 (0.25mm).

Tabla 9. Tamaño de partículas que implementan los autores para la preparación de palinofacies.

Autores y año	Tamaños usados (mm)
(Bostick & Alpern, 1976)	1,00
(Blandón et al., 2008)	0,25
(Riding & Kyffin-Hughes, 2010b)	1,00
(M. G. M. Filho et al., 2010b)	2,00
(Chambers et al., 2010)	0,18 – 0,22
(Koch, Prtoljan, Husinec, & Hajek-Tadesse, 2017b)	1,00
(Singh et al., 2017)	1,00
(Bessong et al., 2018)	0,50

Concentración de amoniaco: Para la concentración de amoniaco se definieron 2 niveles, uno al 15% y otro al 30%. El amoniaco es el agente químico, encargado de disolver los aceites y ácidos húmicos. Evaluar estos diferentes niveles de concentración de amoniaco en la variable respuesta, permitirá establecer si el amoniaco influye positiva o negativamente en la preservación de la materia orgánica e igualmente en el tiempo necesario para que una muestra quede limpia y fácil de identificar los componentes

Variable respuesta:

Tiempo de preparación: El tiempo es una variable crítica en la preparación de las palinofacies, especialmente si las rocas son carbones, se conocen muestras de carbones con tiempos de preparación de 60, 70 y 80 días. Desde luego la disminución del tiempo es una variable fundamental para optimizar, sin afectar la preservación de la materia orgánica.

Preservación de la materia orgánica: Es la variable respuesta más importante, porque con una muestra en donde se pueden identificar todos los componentes de la materia orgánica, es posible determinar ambientes geológicos, y potencial de generación de hidrocarburos.

Sobre la base anterior, para el diseño experimental se tienen 2 niveles y 3 factores, lo que arroja un diseño experimental factorial 2^3 , el diseño factorial permitió, combinar todos los escenarios posibles en función de los factores y niveles establecidos, permitiendo identificar cual o cuales

combinaciones tienen un mayor efecto sobre la variable respuesta y de que forma la afecta, es decir se podrán deducir los tratamientos que tengan mayor incidencia sobre la variable respuesta en cuanto al tiempo de preparación y cómo afecta estos tratamientos a la preservación de la materia orgánica. El diseño factorial 2^3 arrojó la siguiente matriz experimental:

Tabla 10. Matriz experimental

Ensayo	Tamaño	Temperatura (°C)	Concentración (%)	Respuesta tiempo (días)	Respuesta Preservación
1	Malla 10	25	15		
2	Malla 10	25	30		
3	Malla 10	40	15		
4	Malla 10	40	30		
5	Malla 60	25	15		
6	Malla 60	25	50		
7	Malla 60	40	15		
8	Malla 60	40	30		

Según la matriz experimental, a cada muestra se le realizaron 8 tratamientos, en total son 7 muestras, más una réplica para una muestra, más un tratamiento adicional a las 10 muestras de estudio para definir el potencial de generación de hidrocarburos, y además efectuar validación de cada modelo, esto da un total de 74 tratamientos, Figura 14.

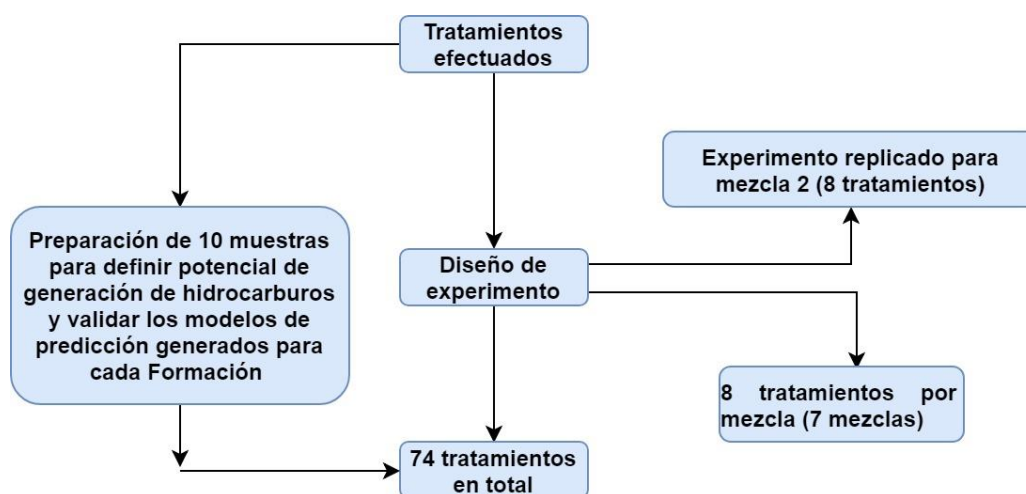


Figura 14. Número de tratamientos realizados

Con el objetivo de obtener una variable respuesta promedio de tratamiento, se realizaron mezclas de cada zona de las Formaciones, obteniendo las siguientes mezclas:

Tabla 11. Mezclas para el diseño experimental

Formación	Tipo de Roca	Número de muestras mezcladas	Nomenclatura
Umir superior (QT)	Lutita carbonosa	8	Mezcla 1
Umir intermedia superior (Km 26)	Carbón	3	Mezcla 6
Umir intermedia inferior (QMC)	Lutita Carbonosa	4	Mezcla 2
Umir inferior (QS)	Carbón	3	Mezcla 5
La Luna superior (AQS, estación 1)	Arenisca carbonosa	4	Mezcla 3
La Luna superior (AQS, estación 2)	Caliza Carbonosa	5	Mezcla 4
La Luna inferior (Km 40)	Caliza Carbonosa	2	Mezcla 7

Es importante destacar que los resultados arrojados por el diseño experimental, son una aproximación, dado a que la materia orgánica presenta un alto grado de heterogeneidad, por ello la importancia de realizar mezclas, y que estas mezclas correspondan a las mismas rocas, para poder discriminar el método, en función del tipo de roca.

Características del experimento:

- Los cambios de amoniaco se realizaron cada 24 horas, se reemplaza la solución de amoniaco que ya reaccionó, por una solución de amoniaco nueva, para favorecer la remoción de aceites y ácidos húmicos.
- La temperatura de 40 °C, se mantuvo constante durante todo el tiempo de tratamiento que tuviera lugar.
- Las mezclas fueron debidamente homogenizadas.
- Para extraer la solución que reaccionó con el amoniaco, se procedió a realizar concentración con centrifuga de los sólidos presentes, durante un tiempo de 3 minutos y a 3600 revoluciones por minuto, este procedimiento se realizó las veces que fueron necesarios con el objetivo de extraer la totalidad de la solución, con el fin de introducir solución nueva de amoniaco.
- Para realizar control sobre la evolución de las muestras se realizaron tomas fotográficas para identificar el avance de la preparación; así se tomaron fotos a las muestras en su tercer día en ácido; en pirofosfato, centrifugadas para extraer el pirofosfato; un día después de reaccionar con amoniaco; en el cuarto día después de reaccionar con el amoniaco; en el día 12 de reaccionar con el amoniaco; en el día 21 de reaccionar con el amoniaco, y al finalizar el proceso. Ver Anexo A.

Árbol de experimento

En la Figura 15, se presenta el árbol de experimento.

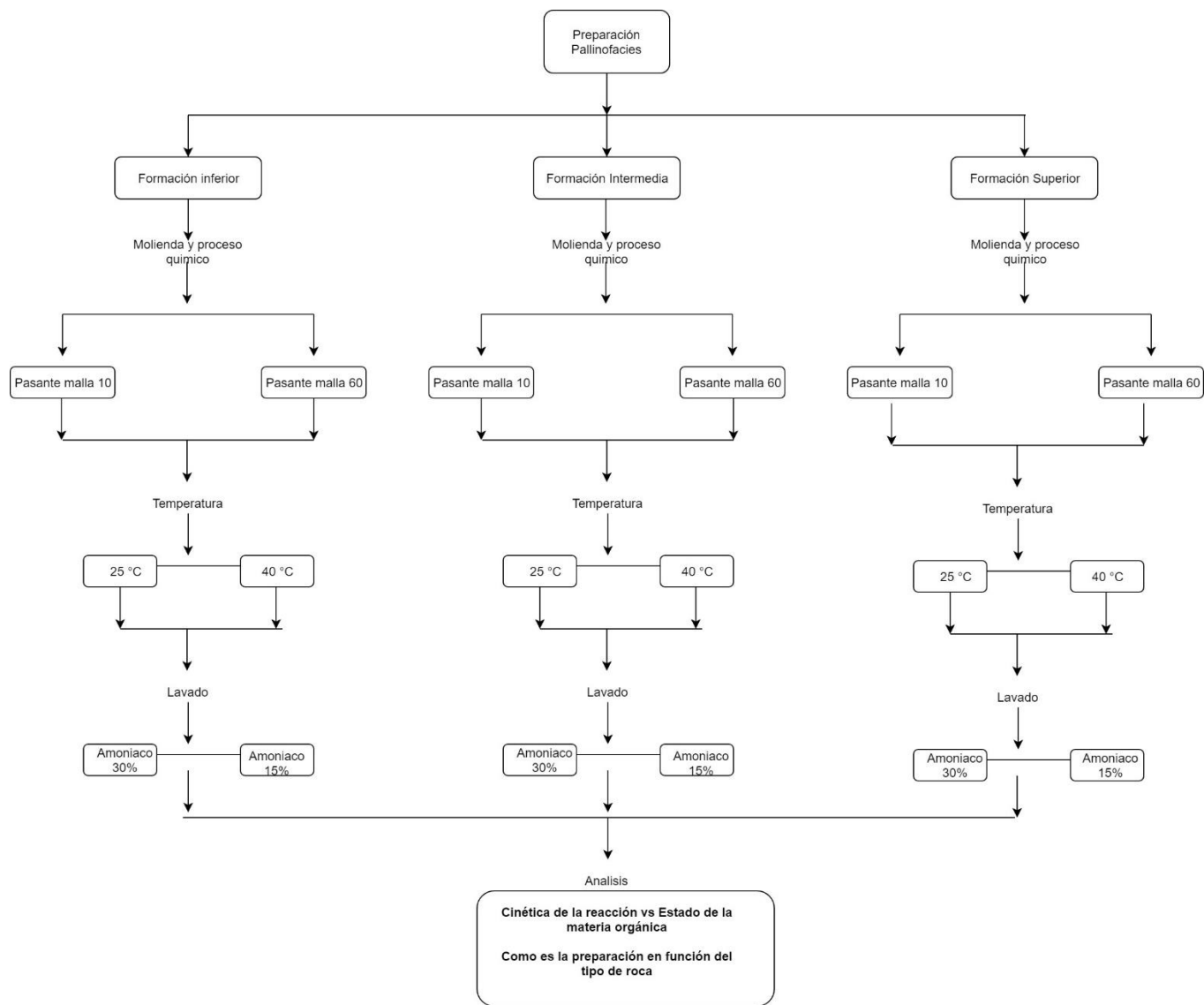


Figura 15. Árbol Diseño Experimental

5.3 Preparación de Palinofacies

Las muestras de cada zona de las Formaciones fueron mezcladas y homogenizadas para obtener una respuesta promedio en la preparación, y garantizar que la muestra procesada fuera representativa, de allí se obtuvieron 7 mezclas como se muestra en la tabla 12:

Tabla 12. Nomenclatura para cada Formación

Formación	Nomenclatura
Umir superior (QT)	Mezcla 1
Umir intermedia superior (Km 26)	Mezcla 6
Umir intermedia inferior (QMC)	Mezcla 2
Umir inferior (QS)	Mezcla 5
La Luna superior (AQS, estación 1)	Mezcla 3
La Luna superior (AQS, estación 2)	Mezcla 4
La Luna inferior (Km 40)	Mezcla 7

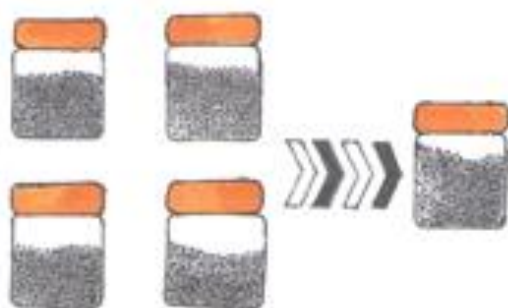
Procedimientos:

- **Proceso en ácido:** Se tomaron aproximadamente 20 ml de la solución (ácido nítrico concentrado más clorato de potasio en una relación 1:3) y se le agregaron aproximadamente 1.0 cm³ de carbón, o 1.5 cm³ de lutita carbonosa. Si esto no reaccionaba, en corto tiempo (aproximadamente ½ hora) se le agregaron 2 ml o más de ácido nítrico concentrado, hasta que la mezcla empezó a reaccionar, volviéndose de color amarillo a pardo claro, luego se colocó a reposar de un día para otro hasta que las partículas de carbón se ablandaron y la solución se volvió totalmente parda. Este proceso se efectuó a temperatura ambiente.
- **Alcalinización:** El proceso de degradación de las huminas se puede incrementar con una solución alcalina. Para este propósito se ha encontrado adecuada una combinación de NaOH 0.1 N. y Na₄P₂O₇ 0.1N. Estos dos reactivos al ser mezclados producen una fragmentación de las huminas a moléculas más simples y más solubles en álcalis.
- **Solubilización:** Para acabar de disolver las huminas y limpiar simultáneamente las partículas orgánicas de cualquier cementante o adherente orgánico, se agrega una solución de amoníaco (NH₄OH) en este caso amoníaco al 30% o al 15% según el tratamiento efectuado. El efecto visual de la reacción de la muestra con amoníaco es muy notable, ya que la solución se pone negra inmediatamente debido a la intensa disolución de las sustancias húmicas. Se debe repetir este lavado amoniacal hasta obtener un extracto casi incoloro, lo que indica la finalización del proceso de eliminación de las huminas.
- **Filtrado:** En muchos casos las partículas menores de 10 micras no son deseadas en las placas de estudio y se procede a su eliminación por medio de un tamizaje en húmedo sobre mallas de nylon de diámetro conocido. Debido al tamaño de malla empleado, usualmente de 10 micras, se hace necesario una succión por medio de bomba de vacío, el empleo de aparatos de filtraje especiales y suspensiones muy diluidas. El proceso es lento y delicado y se debe evitar cualquier posible fuente de contaminación.

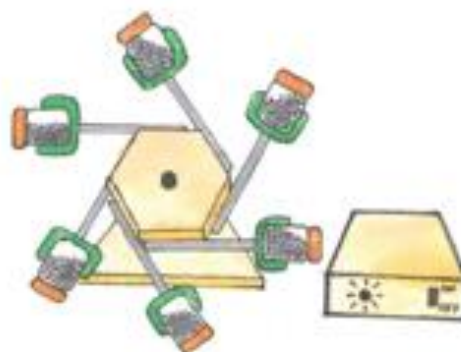
- Separación en líquidos densos: Se usó cloruro de zinc a una densidad de 1,7 g/cm³, para las lutitas carbonosas, calizas carbonosas y areniscas carbonosas, a los carbones no fue necesario someterlos a este procedimiento, ya que el porcentaje de minerales que tienen es muy bajo; pero es necesario verificar que la separación sea correcta.
- Deshidratación: La muestra se centrifuga y se le elimina la mayor cantidad de agua posible. Luego se le agrega agua + etanol 50/50, se revuelve y se centrifuga. Posteriormente se le agrega etanol al 100% y se centrifuga, este proceso se hace dos o más veces. Al residuo que queda en etanol se divide en dos porciones, una queda como testigo y la otra se somete al siguiente proceso de curado.
- Curado: Se toma la mitad de la muestra resultante del proceso anterior y se somete al proceso de curado, el cual consiste en sumergir el residuo orgánico deshidratado en xileno. Este proceso se deja actuar por espacio de varias horas, lo cual permite asegurar una óptima dispersión, lograr un hinchamiento parcial del polen y mejorar la adhesión al portaobjetos.
- Montaje de placas: Cubreobjetos previamente limpio con alcohol y papel libre de lanas para lo cual se usa un pincel, una vez esté limpio, se agrega una gota de muestra procedente del proceso anterior y se adiciona una gota de eukitt diluido y se dispersa la muestra por toda la superficie con un pequeño punzón. Se deja secar al aire durante un día.

La información anteriormente descrita, se resume en la siguiente guía de preparación, Figuras 16, 17 y 18

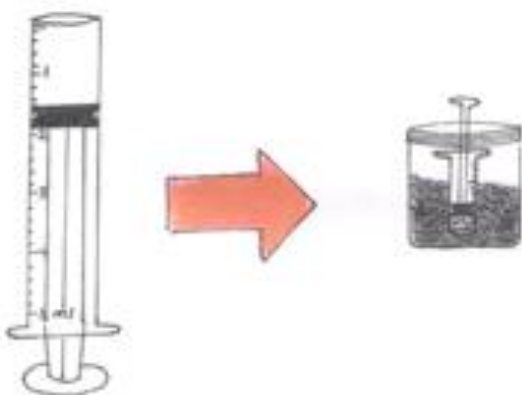
Paso 1: Realización de mezclas



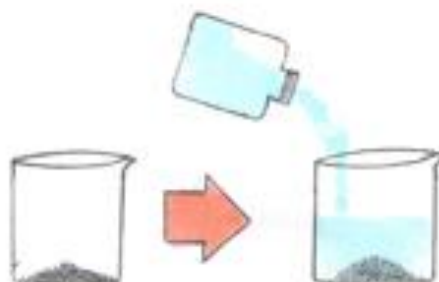
Paso 2: Homogenización de muestras



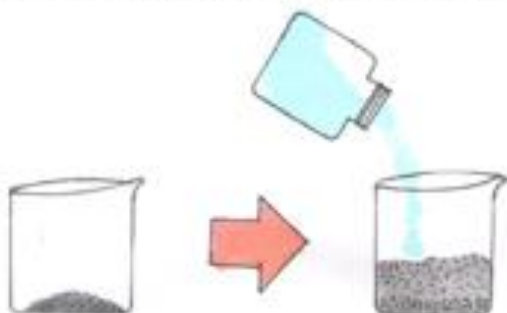
Paso 3: Toma de muestra



Paso 4: Introducción de HNO_3 + KClO_3



Paso 5: Alcalinización NaOH + $\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_7$

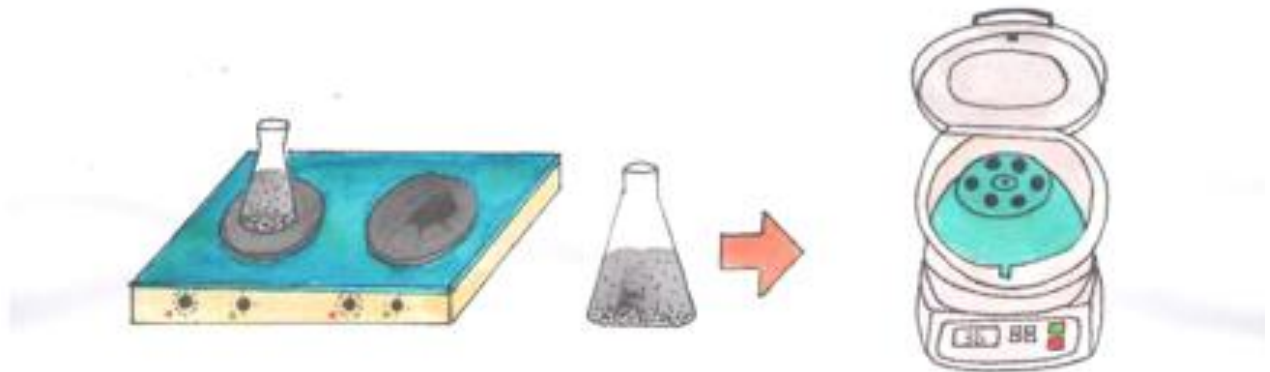


Paso 6: Solubilización con NH_3



Figura 16. Pasos preparación de palinofacies

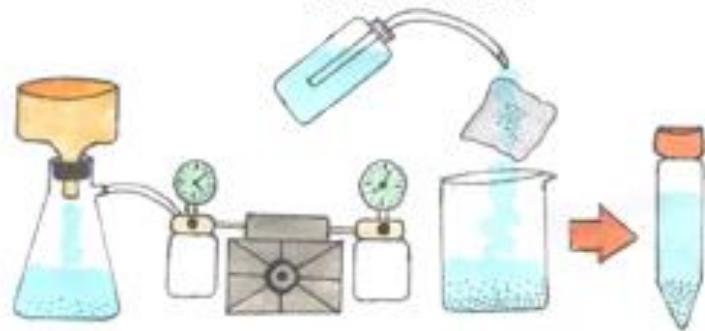
Paso 7: Centrifugación y extracción de solución



Paso 8: Fin Solubilización, Solución incolora



Paso 9: Filtrado



Paso 10: Separación en líquidos densos



Paso 11: Deshidratación

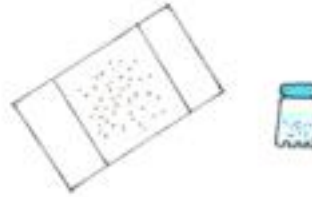


Figura 17. Pasos preparación de palinofacies

Paso 12: Curado



Paso 13: Montaje de placas



Paso 14: Análisis en microscopio

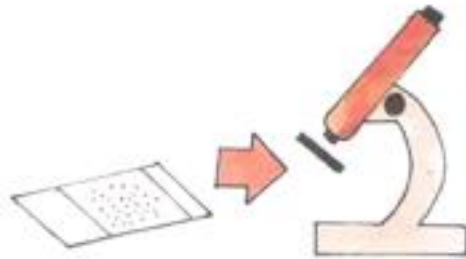


Figura 18. Pasos preparación de palinofacies

5.4 Reflectancia Media de la Vitrinita

Para la reflectancia media de la vitrinita se realizaron 50 medidas por muestra y se calculó su respectivo promedio.

5.5 Extracción de bitumen y cromatografía líquida

5.5.1 Extracción de bitumen

- Se pesan 30 gramos de muestra con un tamaño aproximado a los 2 mm.
- Se realiza el montaje de la muestra en un extractor soxhlet, por medio de un cartucho fabricado con papel filtro.

- Se realiza el llenado del matraz con 250 ml de diclorometano, que es el agente encargado de disolver la materia orgánica soluble presente en las rocas. Luego del llenado se introduce en el matraz una lámina de cobre que será la indicadora de la presencia de azufre en las muestras.
- Finalmente se procede a realizar el montaje de la extracción del bitumen a una temperatura de 40 grados centígrados.

Procedimientos

Llenado del balón con 250 ml de diclorometano e introducción de la lámina de cobre



Figura 19. Balón con diclorometano



Figura 20. Montaje de la muestra en el extractor soxhlet



Figura 21. Realización del montaje para la extracción del bitumen



Figura 22. Finalización de extracción

5.5.2 Cromatografía líquida

- La solución que se obtiene en la extracción del bitumen, se debe exponer a un proceso de concentración, que consiste en eliminar la mayor cantidad de diclorometano presente en la muestra extraída. Este procedimiento se realiza a una temperatura de 45 °C
- Al concentrado que se obtiene se le realiza la eliminación del azufre presente, por medio de una columna de cobre.
- A la solución que se obtiene en el paso anterior, se le realiza el fraccionamiento en sus componentes saturados, aromáticos y polares, mediante el uso de una columna de sílica activada, y posteriormente agregar solventes que irán separando los componentes presentes en función de su polaridad.
- En primer lugar, se realiza el fraccionamiento de los componentes saturados, con la ayuda de n-hexano. Luego se procede a disolver los componentes aromáticos con una mezcla de diclorometano con n-hexano. Finalmente se obtienen los componentes polares mediante el uso de una mezcla de metanol con diclorometano.

Procedimientos

Concentración del bitumen



Figura 23. Concentración de bitumen



Figura 24. Columna de cobre para la eliminación de azufre

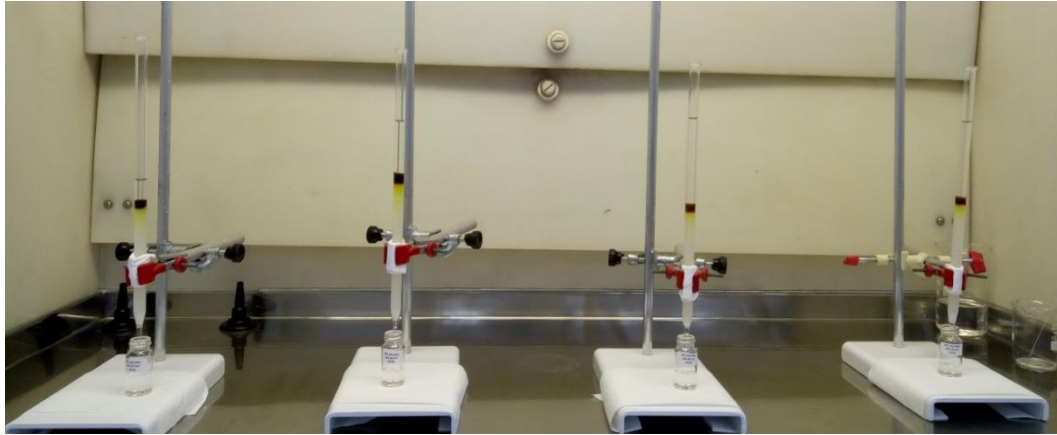


Figura 25. Fraccionamiento del bitumen y de los crudos en componentes saturados, aromáticos y polares



Figura 26. Componentes fraccionados

5.6 Análisis de resultados

5.6.1 Análisis del Experimento

El principal objetivo del diseño de experimento es identificar si una o más variables en este caso factores, afectan una variable de interés, en este caso llamada variable respuesta.

Para el diseño de experimento y análisis de este, se utilizó el Software Minitab, el programa se requirió usar para la creación de la matriz del experimento y determinar el orden de los tratamientos y posteriormente analizar los resultados obtenidos a partir del diseño experimental. Pasos para el diseño y análisis del experimento replicado Tabla 13, y no replicado Tabla 14.

Tabla 13. Pasos del diseño y análisis del experimento replicado

Experimento Replicado	
Pasos	Descripción
Aleatorización de tratamientos o corridas	De esta manera se garantiza el cumplimiento de los supuestos estadísticos para el diseño factorial, además aleatorizar los tratamientos puede disminuir los efectos de los factores que no fueron considerados en el diseño.
Evaluación de residuos	Los residuos son las diferencias entre los valores de la variable respuesta observados y los valores de la variable respuesta que se predice. Uno de los supuestos del modelo generalmente aceptado, es que los residuos se distribuyen alrededor de la recta de regresión, en forma normal, con una media en cero. Cuando se trabaja con muestras pequeñas suelen ocurrir fluctuaciones significativas, por lo que la aparición de una desviación moderada de la normalidad no implica necesariamente una violación seria de los supuestos. Si la distribución fundamental de los residuos es normal, esta grafica tendrá una apariencia de una línea recta.
Gráficas de residuales en secuencia de tiempo	La gráfica de los residuos en forma temporal de la recolección de los datos es útil para detectar correlaciones residuales. Es decir, permite comprobar que los residuos son independientes unos de otros. Los residuos independientes no muestran tendencias o patrones cuando se muestran en orden de tiempo. Idealmente los residuos en la gráfica deben caer aleatoriamente alrededor de una línea central.
Análisis de varianza	Por medio de este análisis se evalúan la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores. Permite determinar si un efecto de un factor o de una interacción entre factores son significativos por medio del valor P. También se pueden conocer la suma de los cuadrados que permiten cuantificar la contribución porcentual de cada uno de los términos del modelo.
Verificación del modelo	Por medio del estadístico R^2 de predicción, se indica con qué porcentaje el modelo explica la variabilidad de los datos nuevos. Es decir, con este estadístico se pueden tomar decisiones, para eliminar factores o interacciones que hacen disminuir la predicción del modelo, generando un modelo reducido, pero con un mayor porcentaje de predicción.
Gráficas de efectos principales de los factores	Estas gráficas permiten identificar cuáles son los niveles de los factores que maximizan o minimizan la variable respuesta.
Gráficas factoriales	Si la variable respuesta depende de la interacción entre los factores, se procede a realizar un gráfico de interacción de efectos principales o graficas factoriales, para identificar como, y a que niveles interactúan los factores y su efecto sobre la variable respuesta.
Ecuación de predicción	Se establece la ecuación matemática de predicción, con su intervalo de confianza.
Validación del modelo	Se realizan nuevos ensayos, para determinar si el modelo generado se ajusta a la realidad. Es importante realizar estas validaciones, para determinar el nivel de ajuste del modelo con los nuevos datos obtenidos.

Fuente: Tabla creada a partir de Montgomery (2004)

Tabla 14. Pasos del diseño y análisis del experimento no replicado

Experimento No replicado	
Pasos	Descripción
Aleatorización de tratamientos o corridas	De esta manera se garantiza el cumplimiento de los supuestos estadísticos para el diseño factorial, además aleatorizar los tratamientos puede disminuir los efectos de los factores que no fueron considerados en el diseño.
Análisis de varianza	A diferencia de los experimentos replicados, en los no replicados no se puede obtener el valor P, con el cual se determina si los factores producen o no efectos estadísticamente significativos sobre la variable respuesta. Esto se debe a que, con todos los factores incluidos en el modelo, no quedan grados de libertad para el error, y se necesita por lo menos un grado de libertad para cálculos los valores P. Sin embargo, aunque no se pueda aceptar un modelo con base en el análisis de varianza, se puede usar el diagrama de Pareto para identificar los factores e interacciones que no son significativos.
Verificación del modelo	Por medio del estadístico R^2 de predicción, se indica con qué porcentaje el modelo explica la variabilidad de los datos nuevos. Es decir, con este estadístico se pueden tomar decisiones, para eliminar factores o interacciones que hacen disminuir la predicción del modelo, generando un modelo reducido, pero con un mayor porcentaje de predicción.
Gráficas de efectos principales de los factores	Estas graficas permiten identificar cuáles son los niveles de los factores que maximizan o minimizan la variable respuesta.
Gráficas factoriales	Si la variable respuesta depende de la interacción entre los factores, se procede a realizar un gráfico de interacción de efectos principales o graficas factoriales, para identificar como, y a que niveles interactúan los factores y su efecto sobre la variable respuesta.
Ecuación de predicción	Se establece la ecuación matemática de predicción, con su intervalo de confianza.
Validación del modelo	Se realizan nuevos ensayos, para determinar si el modelo generado se ajusta a la realidad. Es importante realizar estas validaciones, para determinar el nivel de ajuste del modelo con los nuevos datos obtenidos.

Fuente: Tabla creada a partir de Montgomery (2004)

5.6.2 Análisis petrográficos y Reflectancia Media de la Vitrinta

Se realizó el conteo de macérales de 10 muestras, con el objetivo de comparar estos resultados con los de palinofacies y verificar la correlación entre estos dos métodos. Por otro lado, a partir de la reflectancia media de la vitrinta se definió la madurez térmica de cada una de las 10 muestras.

5.6.3 Análisis de Palinofacies

- A partir del diseño experimental se obtuvieron 64 placas, que fueron observadas al microscopio por medio de luz blanca y luz fluorescente, para determinar el estado de preservación.
- Se obtuvieron 10 muestras de Palinofacies que fueron correlacionadas con los análisis geoquímicos, para determinar el potencial de generación de hidrocarburos. Estas 10 muestras fueron preparadas con diferentes tratamientos para verificar el modelo de predicción del tiempo de preparación en función del tipo de roca y Formación. Al igual que las muestras anteriores se les observó al microscopio por medio de luz blanca y luz fluorescente. A cada muestra se le hicieron barridos que cubriera todo el montaje para identificar y contar la materia orgánica presente, contando aproximadamente 500 partículas por muestra.

5.6.4 Análisis geoquímicos

Presentación y análisis de resultados de los siguientes parámetros:

- Análisis próximos y carbono orgánico total.
- Extracción de bitumen y cromatografía líquida.
- Biomarcadores.

5.6.5 Correlación de parámetros geoquímicos con el análisis de palinofacies

- Se determinó si hay congruencia entre la información reportada por los análisis geoquímicos y el análisis de palinofacies.
- Se realizó una matriz de correlación para determinar las relaciones entre los parámetros geoquímicos y entre los parámetros geoquímicos y el conteo de palinofacies.

5.6.6 Potencial de generación de hidrocarburos

Se determinó el potencial de generación de hidrocarburos a partir del análisis de palinofacies y los análisis geoquímicos.

6 Resultados y Discusión

6.1 Diseño experimental

6.1.1 Diseño experimental para la mezcla 2, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir intermedia superior (Quebrada Matecacao QMC)

Paso 1: Aleatorización de tratamientos o corridas

Los resultados obtenidos en el desarrollo experimental replicado para la mezcla 2, se muestran en la tabla 15, y se presentan por orden de corrida experimental. Cumpliendo con la aleatorización de las corridas experimentales, definidas de forma automática por el software estadístico Minitab.

Tabla 15. Orden de corrida de los tratamientos, mezcla 2

Orden Corrida	Tamaño (μm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Concentración (%)	Tiempo (días)
1	250	25	15	21
2	2000	25	30	22
3	250	40	15	18
4	250	25	30	21
5	2000	40	15	22
6	250	25	30	19
7	250	40	15	20
8	2000	25	15	26
9	2000	40	30	18
10	250	40	30	15
11	2000	40	15	22
12	250	25	15	23
13	2000	25	15	28
14	2000	40	30	18
15	250	40	30	14
16	2000	25	30	19

Paso 2: Evaluación de residuos

Para verificar el supuesto de normalidad de los residuos o errores, se procedió a realizar una gráfica de probabilidad normal de los residuales, Figura 27 y un histograma Figura 28. Para la verificación del supuesto de normalidad de los errores se plantearon las siguientes hipótesis.

Hipótesis nula (H_0): Los residuos tienen distribución normal.

Hipótesis alternativa (H_1): Los residuos no tienen distribución normal.

Para la prueba de normalidad de los residuos se toma un nivel de significancia $\alpha = 0,05$, y se utiliza el estadístico de prueba de Anderson-Darling (AD), para evaluar el ajuste de la distribución. El estadístico AD permite calcular el Valor P para la prueba de bondad de ajuste.

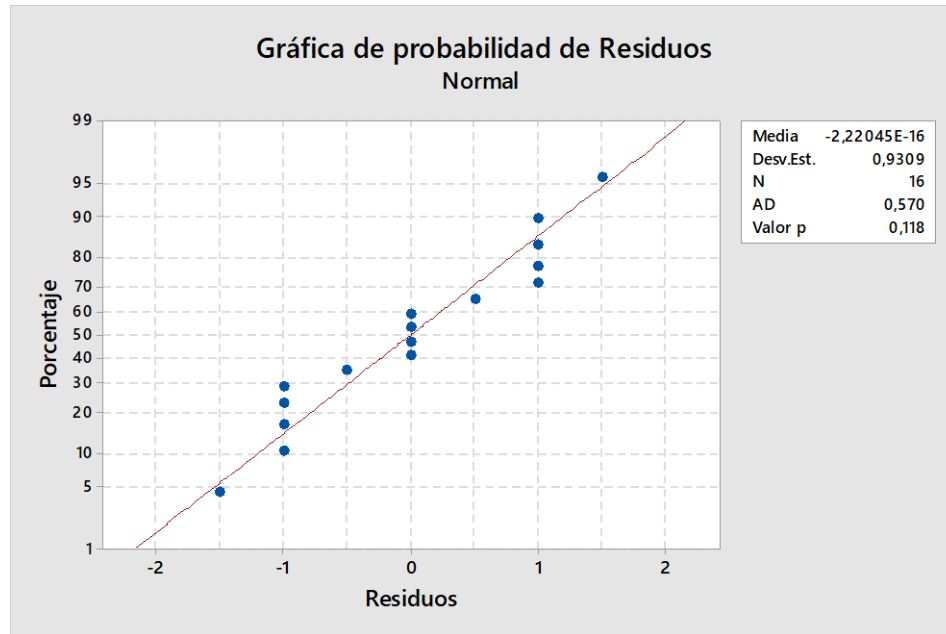


Figura 27. Probabilidad de Residuos

Con un Valor P > 0,05, se determinó con una significancia del 5% que no se rechaza la hipótesis nula, por lo tanto, los residuos tienen una distribución normal. Como se observa en la Figura 27 los residuos se distribuyen alrededor de la recta de regresión, en forma normal, con una media muy cercana a cero. Esta información también es posible verla por medio de un histograma.

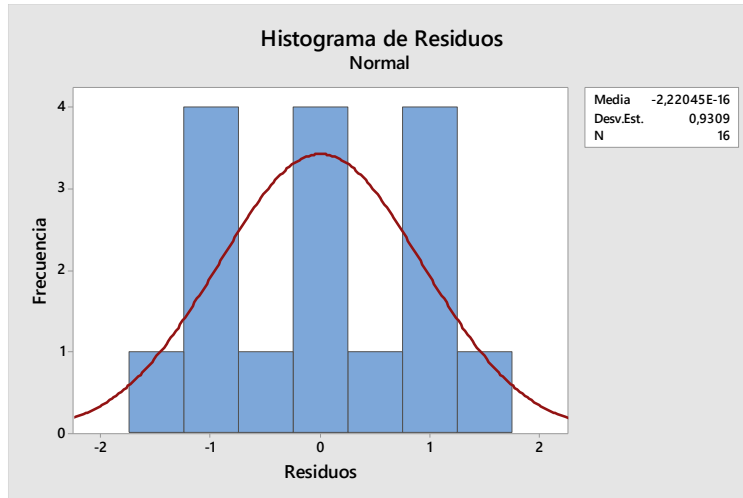


Figura 28. Histograma de los residuos

Las fluctuaciones en el histograma no representan una violación de los supuestos de normalidad, ya que su media es cercana a cero, y la validación de la normalidad de los residuos se pudo observar con la gráfica de probabilidad normal y el AD. Este tipo de fluctuaciones son comunes cuando se trabaja con muestras pequeñas.

Paso 3:

La Figura 29 muestra los residuales en secuencia de tiempo.

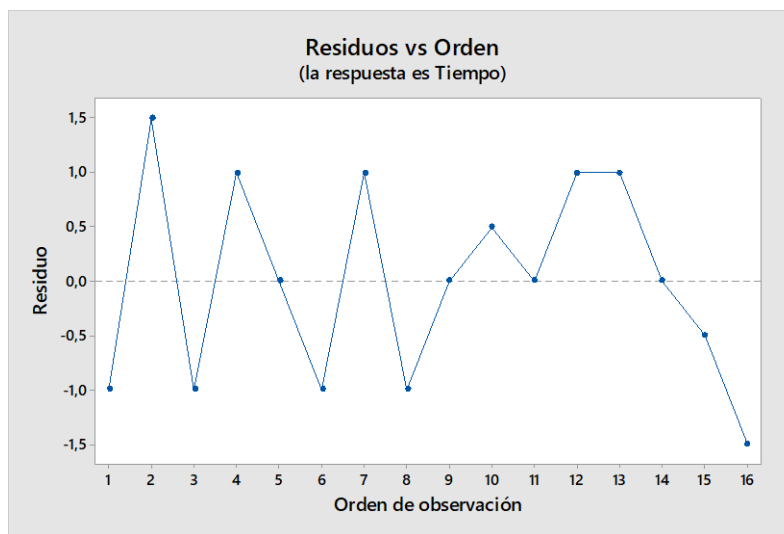


Figura 29. Residuales en secuencia de tiempo

La grafica Residuos vs Orden permite comprobar que los residuos son independientes unos de otros. Los residuos independientes no muestran tendencias o patrones cuando se muestran en orden de tiempo. Idealmente los residuos en la gráfica deben caer aleatoriamente alrededor de

una línea central. En este caso se puede observar que los errores o residuos son independientes unos de otros.

Paso 4: La Tabla 16, presenta el análisis de varianza

Tabla 16. Análisis de Varianza, mezcla 2

Fuente	Suma de cuadrados ajustado.	Cuadrados medios ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	182,750	26,1071	16,07	0,000
Lineal	172,250	57,4167	35,33	0,000
Tamaño	36,000	36,0000	22,15	0,002
Temperatura	64,000	64,0000	39,38	0,000
Concentración	72,250	72,2500	44,46	0,000
Interacciones de 2 términos	4,250	1,4167	0,87	0,495
Tamaño* Temperatura	0,250	0,2500	0,15	0,705
Tamaño* Concentración	4,000	4,0000	2,46	0,155
Temperatura* Concentración	0,000	0,0000	0,00	1,000
Interacciones de 3 términos	6,250	6,2500	3,85	0,086
Tamaño* Temperatura* Concentración	6,250	6,2500	3,85	0,086
Error	13,000	1,6250		
Total	195,750			

De acuerdo con la tabla de Análisis de varianza se pueden hacer las siguientes observaciones:

- A partir de la suma de cuadrados, se puede calcular la contribución porcentual de cada uno de los términos del modelo. Con frecuencia la contribución porcentual es un buen parámetro para identificar la importancia de cada uno de los términos del modelo. En este caso se puede observar que los efectos principales (tamaño, temperatura y concentración), rigen el proceso ya que explican el 88% de la variabilidad total. Mientras las interacciones de 2 términos explican el 2,17% y la interacción de 3 términos explica el 3,2%.
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% el tamaño, la temperatura, y la concentración son los factores que tienen efectos significativos sobre la variable respuesta (tiempo). Mientras las interacciones de dos términos con un nivel de confiabilidad del 95% no representan efectos significativos sobre la variable respuesta. Mientras la interacción de tres términos Tamaño* Temperatura* Concentración con un Valor P de 0,086 cercano a 0,05, indica que existe una ligera interacción entre estos tres factores que afecta la variable respuesta.

La Tabla 17, muestra la Identificación de efectos.

Tabla 17. Identificación de efectos, mezcla 2

Término	Efecto	Coficiente	Error estándar del coeficiente	Valor T	Valor P
Constante		20,375	0,319	63,93	0,000
Tamaño	3,000	1,500	0,319	4,71	0,002
Temperatura	-4,000	-2,000	0,319	-6,28	0,000
Concentración	-4,250	-2,125	0,319	-6,67	0,000
Tamaño* Temperatura	0,250	0,125	0,319	0,39	0,705
Tamaño* Concentración	-1,000	-0,500	0,319	-1,57	0,155
Temperatura* Concentración	0,000	0,000	0,319	0,00	1,000
Tamaño* Temperatura* Concentración	1,250	0,625	0,319	1,96	0,086

De acuerdo con la tabla de identificación de efectos, se pueden realizar las siguientes observaciones:

- El tamaño tiene un efecto positivo sobre la variable respuesta, esto quiere decir que el incremento del factor tamaño mueve hacia arriba el tiempo de preparación de la muestra. Por lo tanto, para un tamaño de 2000 micras se espera que el tiempo de preparación sea mayor que para una muestra de tamaño de partícula de 250 micras.
- La temperatura tiene un efecto negativo sobre la variable respuesta, de esta forma el aumento de factor temperatura mueve hacia abajo el tiempo de preparación de la muestra. Es decir que para una temperatura de 40 °C el tiempo de preparación sería menor en comparación con una temperatura de 25 °C.
- La concentración es el factor que tiene más efecto o influencia sobre la variable respuesta, y el incremento de este factor mueve hacia abajo el tiempo de preparación de la muestra. De esta manera se espera que para concentraciones de 30% de amoníaco el tiempo de preparación sea menor que para concentraciones de 25% de amoníaco.
- Aunque estadísticamente la interacción Tamaño* Temperatura* Concentración no cumple el Valor P por ser mayor a 0,05, posee un valor cercano, lo que podría causar ligero efecto sobre la variable respuesta. Esta interacción tiene un efecto positivo sobre el tiempo de preparación.

Diagrama de Pareto

Por medio del diagrama de Pareto, Figura 30 se pueden identificar los efectos estandarizados desde el más grande hasta el más pequeño. Los efectos estandarizados son aquellos estadísticos t que prueban la hipótesis nula de que el efecto es cero. El diagrama arroja una línea de referencia para determinar cuáles son los efectos que son estadísticamente significativos.

Según el diagrama de Pareto de efectos estandarizados, el factor concentración es el que causa mayor efecto en la variabilidad del tiempo de preparación de la muestra, seguido por el factor temperatura y tamaño. Según el diagrama con una confiabilidad del 95% se puede decir que la concentración, la temperatura y el tamaño, para este modelo son los que causan una variación significativa en el tiempo de preparación de la muestra. Por otro lado, se observa que la interacción Tamaño* Temperatura* Concentración se acerca a la línea de referencia, e igualmente la interacción Tamaño* concentración, que, aunque estadísticamente no representan un efecto significativo, se deben tener en cuenta sus interacciones por reflejar un ligero acercamiento a la línea de referencia.

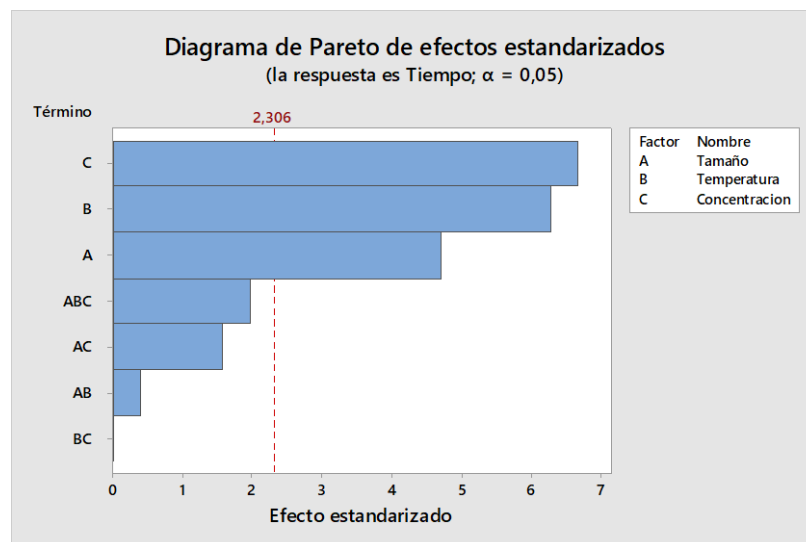


Figura 30. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

Paso 5: Verificación del modelo

Por medio del estadístico R^2 de predicción, se indica con qué porcentaje el modelo explica la variabilidad de los datos nuevos. Esto quiere decir según la Tabla 18, que con los términos del modelo actual se tiene un R^2 de precisión del 73,44%. Por lo tanto, se podría tener un 26,56% de error en la predicción del tiempo de preparación.

Tabla 18. R² de predicción, mezcla 2

R ²	R ² (ajustado)	R ² (predicción)
93,36%	87,55%	73,44%

Sin embargo, con el objetivo de tener un mejor R² de predicción, se puede realizar una reducción del modelo, eliminando aquellos factores o interacciones de factores, que no tienen efectos significativos sobre la variable respuesta. De esta manera, según el diagrama de Pareto, la tabla de efectos y el análisis de varianza se pueden eliminar las interacciones Tamaño* Temperatura y Temperatura* Concentración, por tener un Valor P lejano por encima de 0,05, una contribución porcentual por debajo del 0,26% y unos efectos cercanos a cero.

Redefiniendo el modelo, se obtendrían los siguientes resultados Tabla 19.

Tabla 19. Análisis de varianza, mezcla 2

Fuente	Suma de cuadrados ajustado.	Cuadrados medios ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	182,500	36,5000	27,55	0,000
Lineal	172,250	57,4167	43,33	0,000
Tamaño	36,000	36,0000	27,17	0,000
Temperatura	64,000	64,0000	48,30	0,000
Concentración	72,250	72,2500	54,53	0,000
Interacciones de 2 términos	4,000	4,0000	3,02	0,113
Tamaño* Concentración	4,000	4,0000	3,02	0,113
Interacciones de 3 términos	6,250	6,2500	4,72	0,055
Tamaño* Temperatura* Concentración	6,250	6,2500	4,72	0,055
Error	13,250	1,3250		
Total	195,750			

De acuerdo con la tabla 19, de análisis de varianza, se puede identificar un ligero cambio del Valor P, del factor tamaño, que el modelo anterior fue de 0,002 y en el nuevo modelo es de 0,000. Por otro lado, el Valor P de la interacción de tres términos Tamaño* Temperatura* Concentración, paso de 0,086 a 0,055, ubicándose en el límite de significancia estadística sobre la variable respuesta. Esto quiere decir que estos términos son más importante o relevantes en el nuevo modelo.

Efectos identificados, Tabla 20.

Tabla 20. Tabla de efectos, mezcla 2

Término	Efecto	Coficiente	Error estándar del coeficiente	Valor T	Valor P
Constante		20,375	0,288	70,80	0,000
Tamaño	3,000	1,500	0,288	5,21	0,000
Temperatura	-4,000	-2,000	0,288	-6,95	0,000
Concentración	-4,250	-2,125	0,288	-7,38	0,000
Tamaño* Concentración	-1,000	-0,500	0,288	-1,74	0,113
Tamaño* Temperatura* Concentración	1,250	0,625	0,288	2,17	0,055

Diagrama de Pareto

Según el diagrama de Pareto, Figura 31, los efectos más significativos sobre la variable respuesta, están regidos por la concentración, el tamaño y la temperatura, pero a diferencia del modelo anterior la interacción de 2 y 3 términos está más cercanas a la línea de referencia de significancia estadística sobre la variable respuesta.

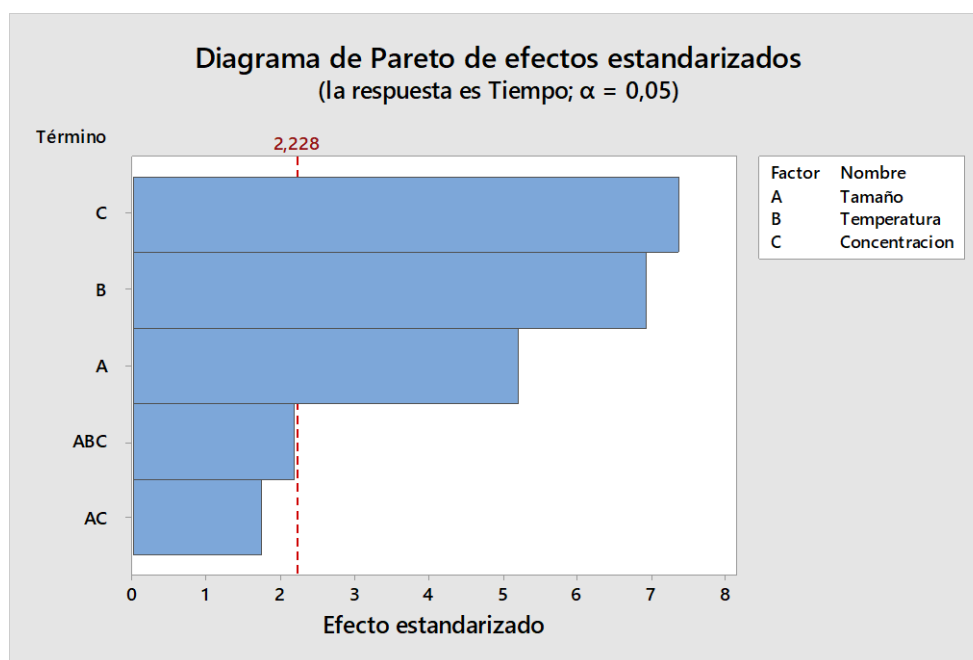


Figura 31. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

El nuevo modelo, aumenta su R^2 de predicción en un 9,23% al pasar de 73,44% a 82,67%, Tabla 21, es decir el error de predicción cambia de 26,56% a 17,33%. Por lo tanto, se trabajará con el nuevo modelo para obtener la ecuación de predicción y el análisis de graficas de efectos principales e interacciones.

Tabla 21. R² de predicción, mezcla 2

R ²	R ² (ajustado)	R ² (predicción)
93,23%	89,85%	82,67%

Paso 6: Gráfica de efectos principales de los factores

Con la ayuda de esta gráfica, Figura 32, se puede ver gráficamente la información descrita anteriormente con respecto a los niveles de los factores más adecuados en función de disminuir el tiempo de preparación de la muestra.

A partir de la gráfica de efectos principales para tiempo, Figura 32, se puede identificar que para tamaños menores de 250 micras el tiempo promedio de preparación es de 18,9 días, mientras para tamaños menores a 2000 micras el tiempo promedio de preparación es de 21,9 días. En el caso de la temperatura de 25 °C el tiempo promedio de preparación es de 22,4 días y para una temperatura de 40 °C es de 18,4 días. Finalmente, para la concentración de amoniac del 15% el tiempo promedio de preparación es de 22,5 días, mientras para una concentración del 30% es de 18,3 días.

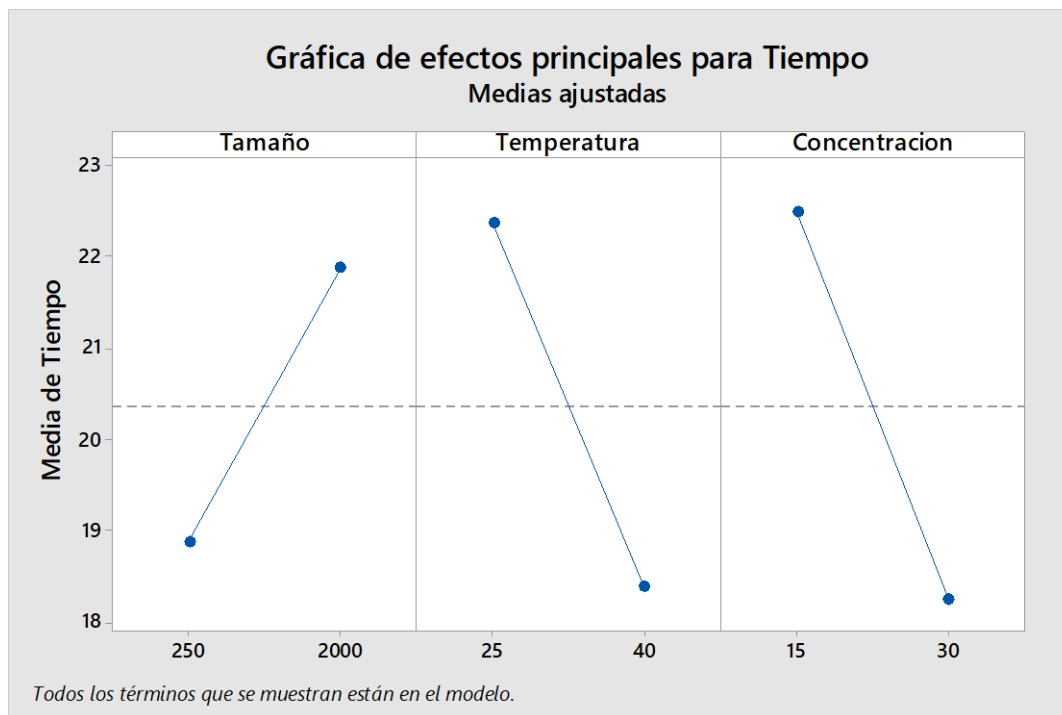


Figura 32. Efectos principales para Tiempo

Paso 7: Gráficas Factoriales

La gráfica de interacciones muestra la media ajustada del valor del tiempo de preparación de la muestra en función de las combinaciones de tamaño, temperatura y concentración de amoniaco. Esta gráfica, Figura 33, muestra los efectos aparentes de las interacciones, porque no todas las líneas son paralelas, lo que implica que la relación entre el valor del tiempo de preparación y cada factor depende de la configuración de otro factor. Los resultados de analizar diseño factorial indican que los efectos de interacción de Tamaño* Concentración son estadísticamente significativos.

Según la gráfica de la interacción Tamaño* Concentración, el efecto de la concentración de amoniaco sobre el tiempo de preparación es más relevante para tamaños menores a 2000 micras, que para tamaños menores a 250 micras.

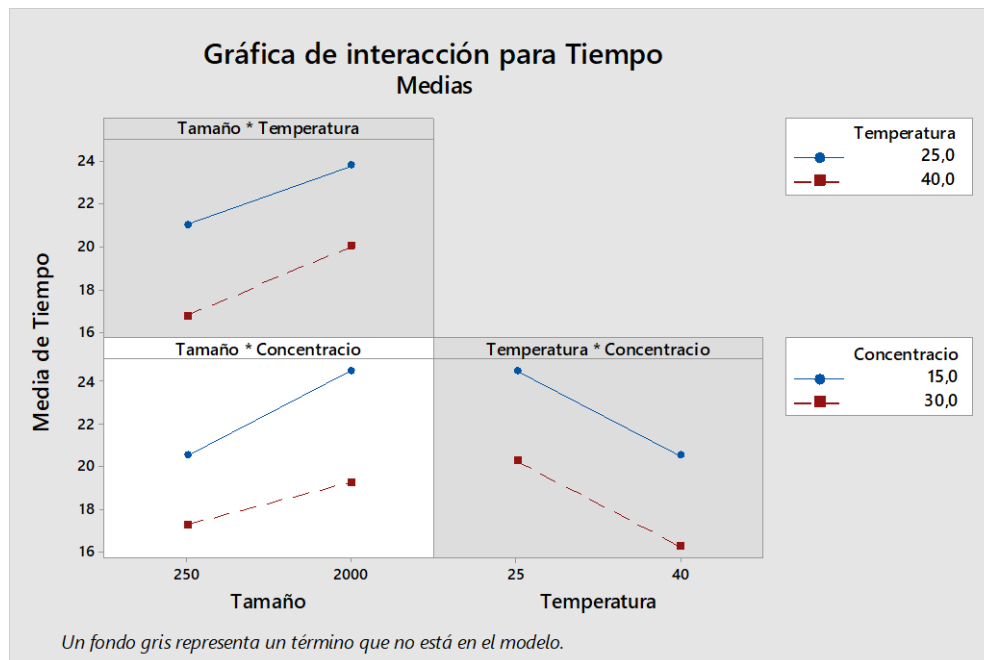


Figura 33. Factorial de interacción para tiempo

Paso 8: Ecuación de predicción

A continuación, se establece la ecuación de predicción, para muestras similares a la mezcla 2, que corresponden a muestras tipo lutitas carbonosas de la Formación Umir media superior.

Tiempo = 20,375 + 1,500 Tamaño - 2,000 Temperatura - 2,125 Concentración - 0,500 Tamaño* Concentración + 0,625 Tamaño* Temperatura* Concentración.

Las unidades de los factores se encuentran codificados de la siguiente manera:

Tamaño 250 micras: -1
 Tamaño 2000 micras: 1
 Temperatura 25: -1
 Temperatura 40: 1
 Concentración amoniaco 15%: -1
 Concentración amoniaco 30%:1

De acuerdo con la ecuación de predicción para el tiempo de preparación, se obtienen los siguientes datos, Tabla 22.

Tabla 22. Intervalo de confianza para el tiempo, mezcla 2

Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo	Tiempo predicción	Confianza inferior	Confianza superior	Predicción inferior	Predicción superior
250	25	15	21	21,875	20,3044	23,4456	18,8675	24,8825
2000	25	30	22	20,625	19,0544	22,1956	17,6175	23,6325
250	40	15	18	19,125	17,5544	20,6956	16,1175	22,1325
250	25	30	21	19,875	18,3044	21,4456	16,8675	22,8825
2000	40	15	22	21,875	20,3044	23,4456	18,8675	24,8825
2000	25	15	26	27,125	25,5544	28,6956	24,1175	30,1325
2000	40	30	18	17,875	16,3044	19,4456	14,8675	20,8825
250	40	30	15	14,625	13,0544	16,1956	11,6175	17,6325

Los límites de confianza, superior e inferior, indican el intervalo de confianza con un nivel de 95%, esto quiere decir que se tiene la seguridad en un 95% de que el intervalo de confianza contiene los valores medios del tiempo de respuesta, para los factores y niveles involucrados en el modelo.

Por otro lado, los límites de predicción superior e inferior, indican el intervalo de predicción con un nivel de confianza del 95%, esto quiere que, para la generación de un nuevo ensayo, bajo las mismas condiciones se esperaría que el tiempo de preparación de la muestra caiga dentro del intervalo de predicción.

En la siguiente Figura, se puede observar el ajuste entre los tiempos medidos, es decir los tiempos reales tomados en el laboratorio versus los tiempos de predicción o tiempos calculados generados a partir de la ecuación de predicción para el tiempo.

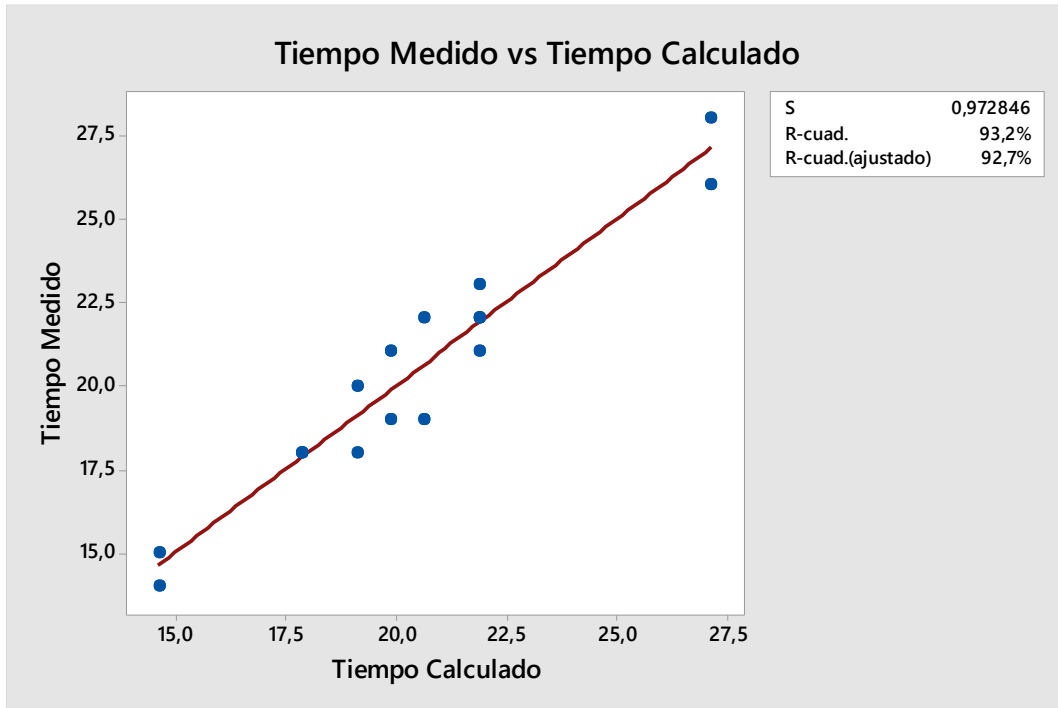


Figura 34. Tiempo medido vs Tiempo calculado

Según la Figura 34, se puede observar un excelente ajuste entre los valores medidos, y los valores calculados a partir de la ecuación de predicción. Sin embargo, esto no es suficiente para validar el modelo, ya que se deben hacer nuevos ensayos para verificar la predicción del modelo en la generación de nuevos datos.

Paso 9: Validación del modelo

Para realizar la evaluación del ajuste del modelo planteado se efectuó una prueba experimental con una muestra que hace parte de la mezcla 2, Figura 35, ya que en la práctica no se estudian mezclas sino muestras individuales para el estudio de palinofacies.

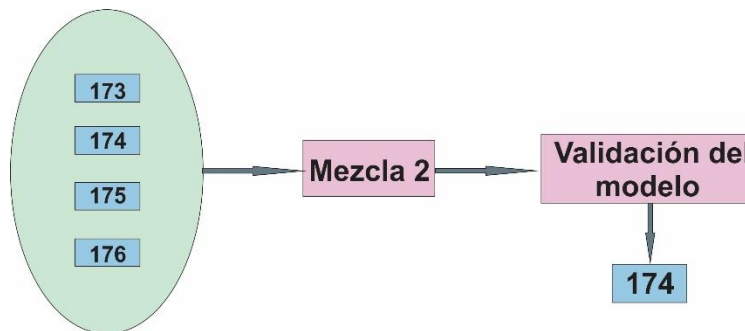


Figura 35. Muestras para validación del modelo de la mezcla 2

En la Tabla 23, se puede observar los datos de validación del modelo para la mezcla 2.

Tabla 23. Validación modelo de la mezcla 2

Muestra	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo Medido	Tiempo Calculado	Intervalo de predicción	% de Error
174	2000	40	30	21	17,875	14,8675 - 20,8825	17,5

Validación con muestras que no hacen parte de la mezcla, pero fueron recolectadas en la misma zona, ver Tabla 24.

Tabla 24. Validación modelo de la mezcla 2

Muestra	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo Medido	Tiempo Calculado	Intervalo de predicción	% de Error
149	2000	40	30	17	17,875	14,8675 - 20,8825	4,9
219	250	40	30	20	14,625	11,6175 - 17,6325	36,75

R² de predicción: 82,67%

A partir de la tabla anterior, se observa que es posible calcular el tiempo de preparación de una muestra de lutita carbonosa de la Formación Umir intermedia superior, mediante el modelo obtenido. En la prueba se obtuvo un porcentaje de error del 17,5%, que se ubica muy cerca al porcentaje de error del R² de predicción que es del 17,33%, y además el tiempo medido se ubica en el límite superior del intervalo de predicción.

Con respecto a la validación con muestras que no hacen parte de la mezcla, pero se ubican dentro de las zonas cercanas de recolección, se observa un excelente ajuste en la muestra 149, y un buen ajuste para la muestra 219.

En la Tabla 25 se resume el Diseño Experimental para Lutitas Carbonosas, de la Formación Umir intermedia superior.

Tabla 25. Resumen Diseño Experimental para Lutitas Carbonosas, de la Formación Umir intermedia Superior.

		Contribución porcentual	Valor P	Efecto	Nivel óptimo del factor
Factores	Concentración Amoniaco (%)	36.909	0.000	-4.250	30
	Temperatura (°C)	32.695	0.000	-4	40
	Tamaño (µm)	18.391	0.000	-3	250
Interacción 2 términos	Tamaño* Concentración	2.043	0.113	-1	250 - 30
Interacción 3 términos	Tamaño* Temperatura* Concentración	3.193	0.055	1.250	250 - 40 - 30
Ecuación Predicción	Tiempo = 20,375 + 1,500 Tamaño - 2,000 Temperatura - 2,125 Concentración - 0,500 Tamaño* Concentración + 0,625 Tamaño* Temperatura* Concentración				
R² de Predicción	82,67%				
Validación	Validación correcta, dentro del porcentaje de error de predicción				

De acuerdo con el resumen del diseño experimental se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Según la contribución porcentual calculada a partir de la suma de los cuadrados, los factores y las interacciones involucrados en el modelo explican el 93.231% de la variabilidad total. Siendo el termino más importante o influyente sobre la variable respuesta la concentración, seguido de la temperatura y el tamaño.
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% el tamaño, la temperatura, y la concentración son los factores que tienen efectos significativos sobre la variable respuesta (tiempo). Mientras las interacciones de dos términos con un nivel de confiabilidad del 95% no representan efectos significativos sobre la variable respuesta. Sin embargo, se decidió ingresar la interacción al modelo al calcular su efecto sobre la variable respuesta (efecto -1), y la cercanía a la línea de referencia en el Diagrama de Pareto. Por otro lado, la interacción de tres términos Tamaño* Temperatura* Concentración con un Valor P de 0,055 cercano a 0,05, indica que existe una ligera interacción entre estos tres factores que afecta la variable respuesta.
- Con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación, para las lutitas carbonosas de la Formación Umir Intermedia superior, se destacan los siguientes escenarios:

La Tabla 26, muestra un resumen de los escenarios recomendados para la preparación de las muestras para análisis de palinofacies.

Tabla 26. Escenarios recomendados para la preparación, mezcla 2

Escenarios	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo
1	2000	25	30	22
2	250	40	15	18
3	2000	40	30	18
4	250	40	30	15

El escenario 4 tiene el menor tiempo de preparación de la muestra, sin embargo, a nivel energético y de consumo de reactivos es el más costoso, ya que implica una mayor disminución de tamaño de partícula, una temperatura permanentemente de 40 °C, y una concentración de amoníaco del 30%. Sin embargo, se podría también trabajar con el escenario 2, que a diferencia del 4 la concentración de amoníaco es del 15%, lo que tiene un ligero cambio sobre el tiempo de preparación.

Si se requiere trabajar con tamaño de partículas más grande, se puede emplear el escenario 3, que se encuentra bajo las mismas condiciones del escenario 4, salvo por el tamaño de partícula, con un ligero cambio sobre el tiempo de preparación de la muestra. También se podría utilizar el escenario 1 para la preparación de la muestra, sin embargo, con respecto al escenario 4, se presenta un aumento de 7 días en el tiempo de respuesta.

En conclusión, la elección del tratamiento depende de las necesidades y los recursos disponibles, ya que el tiempo de preparación en general no presenta grandes fluctuaciones.

6.1.2 Diseño experimental para la mezcla 1, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir superior (Costado Quebrada la Triguereña QT)

Paso 1: Aleatorización de tratamientos o corridas

Los resultados obtenidos en el desarrollo experimental no replicado para la mezcla 1, se muestran en la tabla 27 y se presentan por orden de corrida experimental. Cumpliendo con la aleatorización de las corridas experimentales, definidas de forma automática por el software estadístico Minitab.

Tabla 27. Orden de corrida de los tratamientos mezcla 1

Orden Corrida	Tamaño (μm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Concentración Amoniaco (%)	Tiempo
1	250	25	15	17
2	2000	25	15	19
3	250	40	15	17
4	2000	40	15	19
5	250	25	30	14
6	2000	25	30	17
7	250	40	30	13
8	2000	40	30	15

Paso 2: Análisis de Varianza

Identificación de efectos, Tabla 28

Tabla 28. Identificación de efectos mezcla 1

Término	Efecto
Constante	
Tamaño (μm)	2,250
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-0,7500
Concentración Amoniaco (%)	-3,250
Tamaño (μm)* Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-0,2500
Tamaño (μm)* Concentración Amoniaco (%)	0,2500
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)* Concentración Amoniaco (%)	-0,7500
Tamaño (μm)* Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)* Concentración Amoniaco (%)	-0,2500

De acuerdo con la tabla de identificación de efectos, se pueden realizar las siguientes observaciones:

- El tamaño tiene un efecto positivo sobre la variable respuesta, esto quiere decir que el incremento del factor tamaño mueve hacia arriba el tiempo de preparación de la muestra. Por lo tanto, para un tamaño de 2000 micras se espera que el tiempo de preparación sea mayor que para una muestra de tamaño de partícula de 250 micras.
- La temperatura tiene un efecto negativo sobre la variable respuesta, de esta forma el aumento de factor temperatura mueve hacia abajo el tiempo de preparación de la muestra. Es decir que para una temperatura de 40°C el tiempo de preparación sería menor en comparación con una temperatura de 25°C .

- La concentración es el factor que tiene más efecto o influencia sobre la variable respuesta, y el incremento de este factor mueve hacia abajo el tiempo de preparación de la muestra. De esta manera se espera que para concentraciones de 30% de amoniaco el tiempo de preparación sea menor que para concentraciones de 15% de amoniaco.

Diagrama de Pareto

Según el diagrama de Pareto, de efectos estandarizados, Figura 36, el factor concentración con una confiabilidad del 95% es el que causa mayor efecto en la variabilidad del tiempo se preparación de la muestra. Sin embargo, los demás factores e interacciones no presentan significancia estadística.

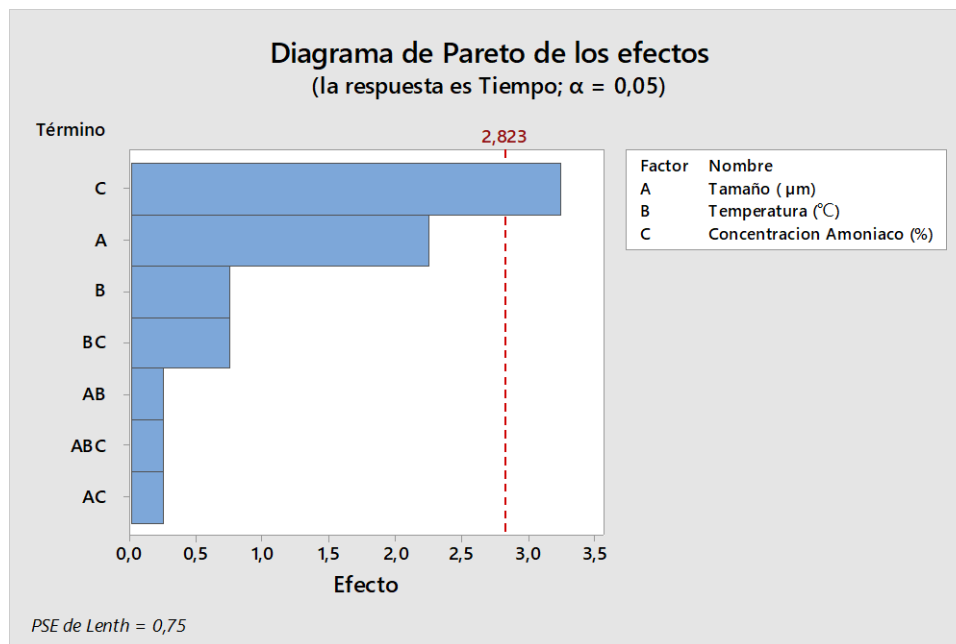


Figura 36. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados mezcla 1

Paso 3: Verificación del modelo

Con el objetivo de construir un mejor modelo, se procede realizar una reducción del mismo, eliminando aquellos factores o interacciones de factores, que no tienen efectos significativos sobre la variable respuesta. De esta manera, según el diagrama de Pareto, y la tabla de efectos se pueden eliminar las interacciones Tamaño*Temperatura, Tamaño*Concentración y Tamaño*Temperatura*Concentración.

Redefiniendo el modelo, se obtendrían los siguientes resultados:

Diagrama de Pareto

Según el diagrama de Pareto, Figura 37, los efectos más significativos sobre la variable respuesta, están regidos por la concentración, y el tamaño, pero a diferencia del modelo anterior el factor temperatura y la interacción Temperatura*Concentración se encuentran más cercanas a la línea de referencia de significancia estadística sobre la variable respuesta

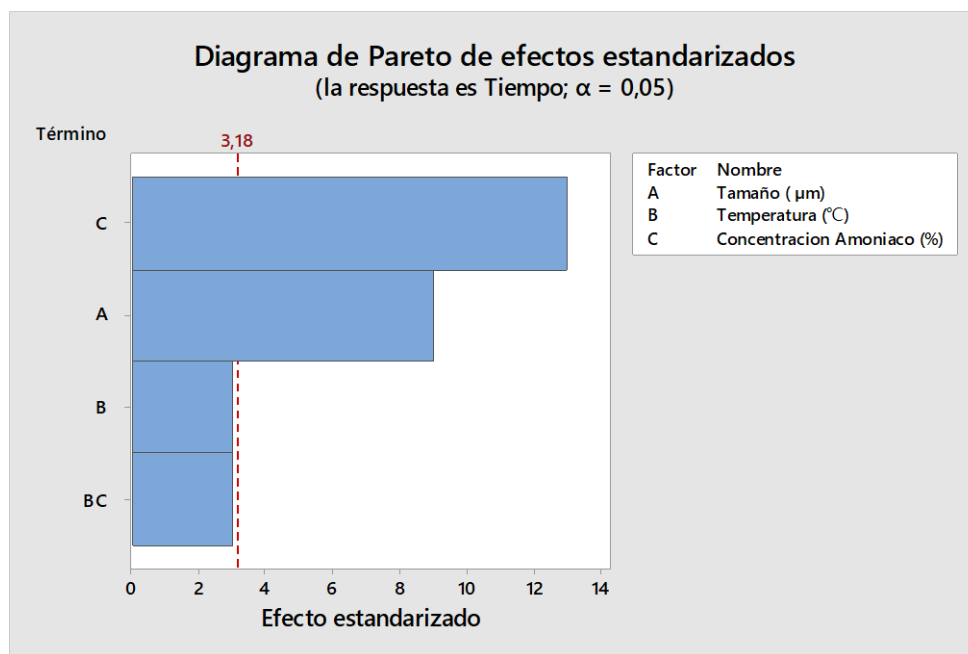


Figura 37. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados mezcla 1

Análisis de Varianza

La Tabla 29, presenta el análisis de varianza

Tabla 29. Análisis de Varianza mezcla 1

Fuente	Suma de cuadrados ajustado.	Cuadrados medios ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	33,5000	8,3750	67,00	0,003
Lineal	32,3750	10,7917	86,33	0,002
Tamaño (μm)	10,1250	10,1250	81,00	0,003
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	1,1250	1,1250	9,00	0,058
Concentración (%)	21,1250	21,1250	169,00	0,001
Interacciones de 2 términos	1,1250	1,1250	9,00	0,058
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)* Concentración (%)	1,1250	1,1250	9,00	0,058
Error	0,3750	0,1250		
Total	33,8750			

De acuerdo con la tabla 29, de Análisis de varianza se pueden hacer las siguientes observaciones:

- A partir de la suma de cuadrados, se puede calcular la contribución porcentual de cada uno de los términos del modelo. Con frecuencia la contribución porcentual es un buen parámetro para identificar la importancia de cada uno de los términos del modelo. En este caso se puede observar que los efectos principales (Tamaño, y concentración), rigen el proceso ya que explican el 92,25% de la variabilidad total. Mientras la temperatura y la interacción de 2 términos explican el 6,64%
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0.05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% el tamaño, y la concentración son los factores que tienen efectos significativos sobre la variable respuesta (tiempo). Mientras las interacciones de dos términos y la temperatura con un Valor P de 0.058 muy cercano a 0.05, indica que existe un ligero efecto de estos términos sobre la variable respuesta.

La Tabla 30, presenta la Identificación de efectos.

Tabla 30. Tabla de efectos mezcla 1

Término	Efecto	Coficiente	Error estándar del coeficiente	Valor T	Valor P
Constante		16,375	0,125	131,00	0,000
Tamaño (µm)	2,250	1,125	0,125	9,00	0,003
Temperatura (°C)	-0,750	-0,375	0,125	-3,00	0,058
Concentración Amoniaco (%)	-3,250	-1,625	0,125	-13,00	0,001
Temperatura (°C)* Concentración Amoniaco (%)	-0,750	-0,375	0,125	-3,00	0,058

Por medio del estadístico R^2 de predicción, se indica con qué porcentaje el modelo explica la variabilidad de los datos nuevos. Esto quiere decir según la tabla 31, con los términos del modelo actual se tiene un R^2 de precisión del 92,13%. Por lo tanto, se podría tener un 7,87% de error en la predicción del tiempo de preparación.

Tabla 31. R^2 de predicción mezcla 1

R^2	R^2 (ajustado)	R^2 (predicción)
98,89%	97,42%	92,13%

Paso 4: Gráficas de efectos principales de los factores.

De acuerdo con la gráfica de efectos principales, Figura 38, se puede observar que el tiempo medio de preparación tiene cambios fuertes cuando pasa de un tratamiento con 15% de concentración de amoníaco, a un tratamiento con el 30% de concentración. En el caso del tamaño los tiempos medios de preparación presentan un cambio sustancial cuando pasan de tamaños de partículas de 2000 micras a un tamaño de 250 micras. Finalmente, la temperatura presenta una ligera incidencia sobre el tiempo de preparación de la muestra, con un tiempo de preparación medio menor para la temperatura de 40 grados.

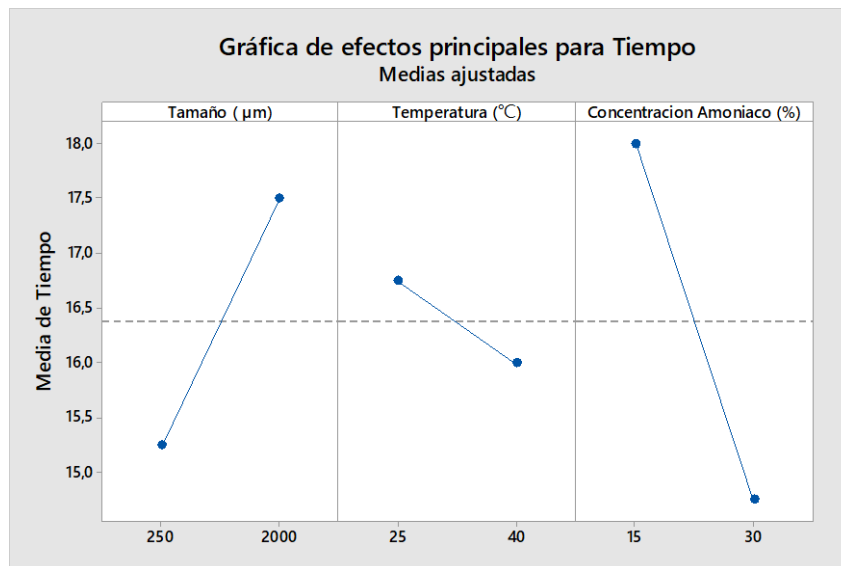


Figura 38. Grafica de efectos principales para Tiempo

Paso 5: Gráficas Factoriales

Figura 39, Gráfica factorial de interacción para tiempo

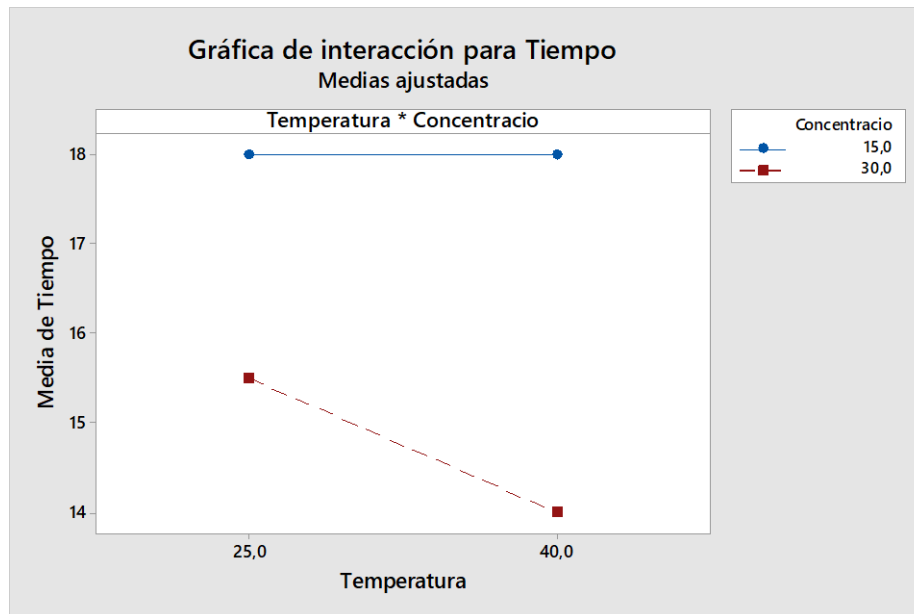


Figura 39. Gráfica factorial de interacción para tiempo

De acuerdo con la gráfica factorial, Figura 39 la interacción Temperatura*Concentración tiene un efecto importante sobre el tiempo de preparación, cuando se trabaja a un nivel de temperatura de 40°C y una concentración de amoníaco del 30%. Mientras para temperaturas de 25°C y 40°C combinadas con una concentración del 15% de amoníaco, no representan un cambio sobre el tiempo medio de preparación de las muestras.

Paso 6: Ecuación de predicción

A continuación, se establece la ecuación de predicción, para muestras similares a la mezcla 1, que corresponden a muestras tipo lutitas carbonosas de la formación Unir Superior.

$$\text{Tiempo} = 16,55 + 0,001286 \text{ Tamaño } (\mu\text{m}) + 0,1000 \text{ Temperatura } (^\circ\text{C}) - 0,0000 \text{ Concentración } (\%) - 0,00667 \text{ Temperatura } (^\circ\text{C}) * \text{Concentración } (\%)$$

De acuerdo con la ecuación de predicción para el tiempo de preparación, se obtienen los siguientes datos, ver Tabla 32

Tabla 32. Intervalo de confianza para el tiempo mezcla 1

Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo	Tiempo predicción	Confianza inferior	Confianza superior	Predicción inferior	Predicción superior
250	25	15	17	16,875	15,9855	17,7645	15,4407	18,3093
2000	25	15	19	19,125	18,2355	20,0145	17,6907	20,5593
250	40	15	17	16,875	15,9855	17,7645	15,4407	18,3093
2000	40	15	19	19,125	18,2355	20,0145	17,6907	20,5593
250	25	30	14	14,375	13,4855	15,2645	12,9407	15,8093
2000	25	30	17	16,625	15,7355	17,5145	15,1907	18,0593
250	40	30	13	12,875	11,9855	13,7645	11,4407	14,3093
2000	40	30	15	15,125	14,2355	16,0145	13,6907	16,5593

Los límites de confianza, superior e inferior, indican el intervalo de confianza con un nivel de 95%, esto quiere decir que se tiene la seguridad en un 95% de que el intervalo de confianza contiene los valores medios del tiempo de respuesta, para los factores y niveles involucrados en el modelo.

Por otro lado, los límites de predicción superior e inferior, indican el intervalo de predicción con un nivel de confianza del 95%, esto quiere que, para la generación de un nuevo ensayo, bajo las mismas condiciones se esperaría que el tiempo de preparación de la muestra caiga dentro del intervalo de predicción.

En la Figura.40 se puede observar el ajuste entre los tiempos medidos, es decir los tiempos reales tomados en el laboratorio versus los tiempos de predicción o tiempos calculados generados a partir de la ecuación de predicción para el tiempo.

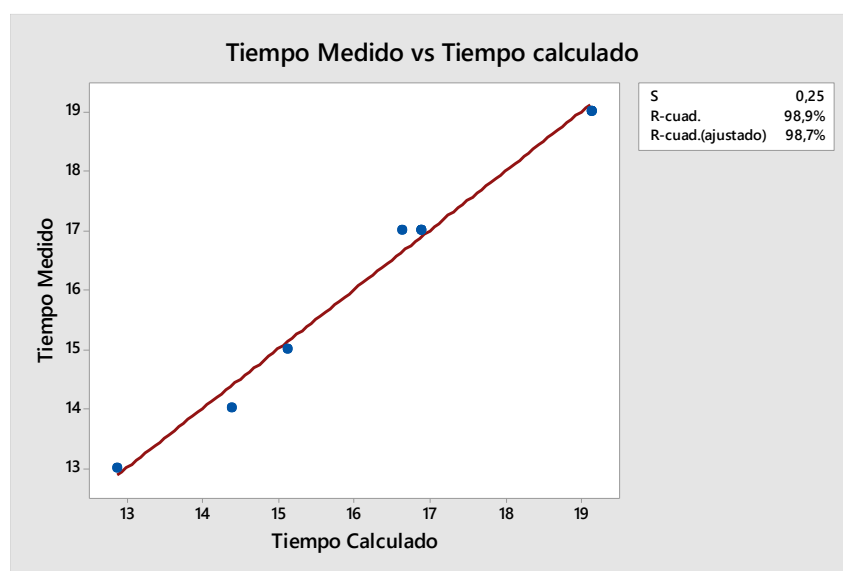


Figura 40. Tiempo medido vs Tiempo calculado

Según la Figura 40, se puede observar un excelente ajuste entre los valores medidos, y los valores calculados a partir de la ecuación de predicción. Sin embargo, esto no es suficiente para validar el modelo, ya que se deben hacer nuevos ensayos para verificar la predicción del modelo en la generación de nuevos datos.

Paso 7: Validación del modelo

Para realizar la evaluación del ajuste del modelo planteado se efectuó una prueba experimental con una muestra que hace parte de la mezcla 1, Figura 41, ya que en la práctica no se estudian mezclas sino muestras individuales para el estudio de palinofacies.

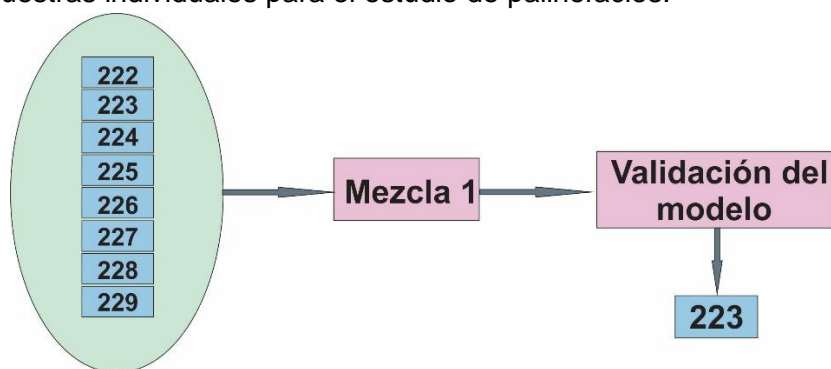


Figura 41. Muestras para validación del modelo de la mezcla 1

Validación del modelo, ver tabla 33

Tabla 33. Validación modelo de la mezcla 1

Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo Medido	Tiempo Calculado	Intervalo de predicción	% de Error
2000	40	30	10	15,125	13,6907 - 16,5593	33.88%

R² de predicción: 92,13%

A partir de la tabla anterior, se observa que el modelo no se valida correctamente con los datos obtenidos en una nueva corrida experimental. Ya que el tiempo medido no se encuentra dentro del intervalo de predicción, y el porcentaje de error es del 33,8% contra un porcentaje de error que según el modelo generado debería ser máximo del 7.87%. Estos datos sugieren que se deben hacer nuevas corridas experimentales para continuar viendo el comportamiento en la validación del modelo, o que se deben realizar replicas para disminuir el porcentaje de error. Sin embargo, con un porcentaje de error del 33,8% el modelo es útil teniendo en cuenta que la mezcla 1 se hizo a partir de 8 muestras, y que la materia orgánica de una muestra a otra no es igual en cantidad, y calidad de la materia orgánica.

La Tabla 34, presenta el Resumen del Diseño Experimental para Lutitas Carbonosas, de la Formación Umir superior.

Tabla 34. Resumen Diseño Experimental para Lutitas Carbonosas, de la Formación Umir Superior

		Contribución porcentual	Valor P	Efecto	Nivel óptimo del factor
Factores	Concentración Amoniaco (%)	62.3	0.001	-3.250	30
	Temperatura (°C)	3.32	0.058	-0.750	40
	Tamaño (µm)	29.9	0.003	2.250	250
Interacción 2 términos	Temperatura*Concentración	3.32	0.058	-0.750	40 - 30
Ecuación Predicción	$\text{Tiempo} = 16,55 + 0,001286 \text{ Tamaño (} \mu\text{m)} + 0,1000 \text{ Temperatura (}^\circ\text{C)} - 0,0000 \text{ Concentración (\%)} - 0,00667 \text{ Temperatura (}^\circ\text{C)} * \text{Concentración (\%)}$				
R² de Predicción	92,13%				
Validación	La validación no se ajustó al modelo, error predicción modelo: 7,87, error validación: 33,88%				

De acuerdo con el resumen del diseño experimental se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Según la contribución porcentual calculada a partir de la suma de los cuadrados, los factores y las interacciones involucrados en el modelo explican el 98.84% de la variabilidad total. Siendo el termino más importante o influyente sobre la variable respuesta la concentración, seguido del tamaño
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% el tamaño, y la concentración son los factores que tienen efectos significativos sobre la variable respuesta (tiempo). Mientras, la interacción de dos términos Temperatura*Concentración y el factor temperatura con un Valor P de 0,058 cercano a 0,05, indica que existe un ligero efecto de estos factores que afecta la variable respuesta.

Con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación, para las lutitas carbonosas de la Formación Umir superior, se destacan los siguientes escenarios, ver Tabla 35:

Tabla 35. Escenarios recomendados para la preparación, mezcla 1

Escenarios	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo
1	250	25	15	17
2	2000	25	15	19
3	250	40	30	13
4	2000	40	30	15

En cuanto a tiempo de preparación el escenario 3, presenta el tiempo menor de preparación de la muestra, sin embargo, el escenario 1 que consume menos reactivo y menos energía no difiere de forma significativa con respecto al tiempo obtenido con el escenario 3. Por otro lado, el tiempo de respuesta del escenario 4 no difiere de forma sustancial con respecto al escenario 4, y el único cambio realizado es el tamaño de partícula.

Los análisis del diseño experimental realizados a la mezcla 1 son similares para las demás mezclas, por lo tanto, a continuación, solo se encontrará el resumen del diseño experimental para cada muestra. Los análisis detallados se encuentran en el Anexo B

6.1.3 Diseño experimental para la mezcla 3, Areniscas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 1)

Resumen Diseño Experimental para Areniscas, de la Formación La Luna superior, ver Tabla 36

Tabla 36. Resumen Diseño Experimental para Areniscas, de la Formación La Luna Superior.

		Contribución porcentual	Valor P	Efecto	Nivel óptimo del factor
Factores	Concentración Amoniaco (%)	14.81	0.082	-0.5	30
	Temperatura (°C)	59.23	0.010	-1	40
	Tamaño (µm)	14.81	0.082	0.5	250
Ecuación Predicción	Tiempo = 11,94 + 0,000571 Tamaño (µm) - 0,1333 Temperatura (°C) - 0,0667 Concentración Amoniaco (%)				
R² de Predicción	55,56%				
Validación	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 44.44, error validación: 39.13%				

De acuerdo con el resumen del diseño experimental se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Según la contribución porcentual calculada a partir de la suma de los cuadrados, los factores involucrados en el modelo explican el 88.85% de la variabilidad total. Siendo el termino más importante o influyente sobre la variable respuesta la temperatura.
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% la temperatura es el factor que tiene efecto significativo sobre la variable respuesta (tiempo). Mientras el tamaño y la concentración con un Valor P de 0,082 muy cercano a 0,05, indica que existe un ligero efecto de estos factores sobre la variable respuesta.

- Con un ajuste de R^2 de predicción de 55,56% sugiere que existen otros factores que merecen ser tenidos en cuenta para trabajos futuros. También sugiere que se deben realizar replicas para ajustar los datos a un mejor modelo, que intervalos de predicción más pequeños y un porcentaje de predicción más elevado.

Con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación, para Areniscas de la Formación La Luna superior, se destacan los siguientes escenarios, ver Tabla 37.

Tabla 37. Escenarios recomendados para la preparación

Escenario	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo
1	250	25	15	7
2	2000	25	15	9
3	250	40	30	5
4	2000	40	30	5

Los escenarios sugieren que no hay cambios significativos en el tiempo de preparación de las muestras. Usar el escenario 1 o 3 no evidencia un cambio del tiempo drástico, pero si evidencia un ahorro de energía y reactivos. Por otro lado, realizar un experimento en el escenario 4 con respecto al 2 sugiere un ahorro de tiempo del 44.44%

6.1.4 Diseño experimental para la mezcla 4, Calizas Carbonosas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 2)

En la Tabla 38, aparece el Resumen del Diseño Experimental para Areniscas, de la Formación La Luna superior.

Tabla 38. Resumen Diseño Experimental para Areniscas, de la Formación La Luna Superior.

		Contribución porcentual	Valor P	Efecto	Nivel óptimo del factor
Factores	Concentración Amoniaco (%)	15.4	0.010	-2	30
	Temperatura (°C)	47.11	0.001	-1.750	40
	Tamaño (µm)	34.6	0.002	1.5	250
Ecuación Predicción	$\text{Tiempo} = 15,65 + 0,001714 \text{ Tamaño } (\mu\text{m}) - 0,2333 \text{ Temperatura } (^\circ\text{C}) - 0,1333 \text{ Concentración Amoniaco } (\%)$				
R² de Predicción	88,46%				
Validación	La validación se ajustó parcialmente modelo, error predicción modelo: 11,54, error validación: 21,74%. El valor de tiempo medido se ubicó dentro del intervalo de predicción				

De acuerdo con el resumen del diseño experimental se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Según la contribución porcentual calculada a partir de la suma de los cuadrados, los factores involucrados en el modelo explican el 97.11% de la variabilidad total. Siendo el termino más importante o influyente sobre la variable respuesta la temperatura.
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% la temperatura, la concentración y el tamaño tienen efectos significativos sobre la variable respuesta (tiempo).

Con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación, para Areniscas de la Formación La Luna Superior, se destacan los siguientes escenarios, Tabla 39.

Tabla 39. Escenarios recomendados para la preparación

Escenario	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo
1	250	40	15	5
2	2000	40	15	7
3	250	40	30	3
4	2000	40	30	6

Se puede observar que la característica común entre los diferentes escenarios con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación es operar a una temperatura de 40 grados.

6.1.5 Diseño experimental para la mezcla 5, Carbones de la Formación Umir inferior (Quebrada la Sorda QS)

En la Tabla 40 se tiene el Resumen del Diseño Experimental para Carbones, de la Formación Umir inferior.

Tabla 40. Resumen Diseño Experimental para Carbones, de la Formación Umir inferior.

		Contribución porcentual	Valor P	Efecto	Nivel óptimo del factor
Factores	Concentración Amoniaco (%)	3.8	0.054	-4	30
	Temperatura (°C)	53.73	0.001	-15	40
	Tamaño (µm)	40.46	0.001	13	250
Ecuación Predicción	$\text{Tiempo} = 64,89 + 0,007429 \text{ Tamaño } (\mu\text{m}) - 1,0000 \text{ Temperatura } (^\circ\text{C}) - 0,2667 \text{ Concentración Amoniaco } (\%)$				
R² de Predicción	91,64%				
Validación	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 8,36%, error validación: 9,33%				

De acuerdo con el resumen del diseño experimental se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Según la contribución porcentual calculada a partir de la suma de los cuadrados, los factores involucrados en el modelo explican el 97.99% de la variabilidad total. Siendo el termino más importante o influyente sobre la variable respuesta la temperatura.
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% la temperatura y el tamaño tienen efectos significativos sobre la variable respuesta (tiempo). Mientras la concentración con un Valor P de 0,054 muy cercano a 0,05, indica que existe un ligero efecto de este factor sobre la variable respuesta.

Con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación, para Carbones de la Formación Umir inferior, se destacan los siguientes escenarios, ver Tabla 41.

Tabla 41. Escenarios recomendados para la preparación

Escenario	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo
1	2000	25	15	52
2	250	40	15	25
3	2000	40	15	35
4	250	40	30	18
5	2000	40	30	31

El escenario 1, no destaca en función del tiempo de preparación, pero es importante exponerlo para mostrar la variación del tiempo de preparación al aumentar al disminuir el tamaño de partícula, o al aumentar la temperatura y la concentración de amoniaco. El escenario más propicio en cuanto a tiempo de preparación es el 4, que a diferencia del 2 al variar únicamente la concentración se tiene una diferencia de preparación de 7 días. Por otro lado, el escenario 5 no presenta una diferencia sustancial en el tiempo al cambiar la concentración como se puede ver el escenario 3. Esto quiere decir que la concentración juega un papel importante para los tamaños de 250 micras.

6.1.6 Diseño experimental para la mezcla 6, Carbones de la Formación Umir intermedia superior (Km 26)

Resumen Diseño Experimental para los carbones, de la Formación Umir Intermedia Superior, ver Tabla 42.

Tabla 42. Resumen Diseño Experimental para los carbones, de la Formación Umir intermedia superior.

		Contribución porcentual	Valor P	Efecto	Nivel óptimo del factor
Factores	Concentración Amoniaco (%)	8.84	0.105	-8	30
	Temperatura (°C)	76.3	0.004	-23,5	40
	Tamaño (µm)	6.8	0.141	7	250
Ecuación Predicción	Tiempo = 103,7 + 0,00400 Tamaño (µm) - 1,567 Temperatura (°C) - 0,533 Concentración Amoniaco (%)				
R² de Predicción	67,67%				
Validación	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 32,33, error validación: 30,30%				

De acuerdo con el resumen del diseño experimental se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Según la contribución porcentual calculada a partir de la suma de los cuadrados, los factores involucrados en el modelo explican el 91.94% de la variabilidad total. Siendo el termino más importante o influyente sobre la variable respuesta la temperatura.
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% la temperatura es el factor que tiene efecto significativo sobre la variable respuesta (tiempo). Mientras el tamaño y la concentración con un Valor P de 0,141 y 0.105 lejano a 0,05, indica desde el punto de vista estadístico no tienen mucho peso, pero a partir de la tabla de efectos y Diagrama de Pareto se determinó la importancia de que estos factores hagan parte del modelo.

Con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación, para carbones de la Formación Umir intermedia superior, se destacan los siguientes escenarios, ver Tabla 43.

Tabla 43. Escenarios recomendados para la preparación

Escenario	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo
1	2000	25	15	72
2	250	40	15	35
3	2000	40	15	37
4	250	40	30	30
5	2000	40	30	32

El escenario 1, no destaca en función del tiempo de preparación, pero es importante exponerlo para mostrar la variación del tiempo de preparación al aumentar al disminuir el tamaño de partícula, o al aumentar la temperatura y la concentración de amoniaco. El escenario más propicio en cuanto a tiempo de preparación es el 4, que a diferencia del 2 al variar únicamente la concentración se tiene una diferencia de preparación de 5 días. De igual forma sucede con el escenario 5 y 3 que, al variar la concentración, cambia el tiempo de preparación en 5 días.

6.1.7 Diseño experimental para la mezcla 7, Caliza Carbonosa de la Formación La Luna inferior

En la Tabla 44, se hace el Resumen del Diseño Experimental para calizas carbonosas, de la Formación La Luna inferior.

Tabla 44. Resumen Diseño Experimental para calizas carbonosas, de la Formación La Luna Inferior.

		Contribución porcentual	Valor P	Efecto	Nivel óptimo del factor
Factores	Concentración Amoniaco (%)	15	0.005	-2	30
	Temperatura (°C)	59.8	0.000	-4	40
	Tamaño (µm)	23.4	0.002	2.5	250
Ecuación Predicción	$\text{Tiempo} = 19,310 + 0,001429 \text{ Tamaño (} \mu\text{m)} - 0,2667 \text{ Temperatura (} ^\circ\text{C)} - 0,1333 \text{ Concentración Amoniaco (} \%)$				
R² de Predicción	92,52%				
Validación	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 7,48, error validación: 6,66%				

De acuerdo con el resumen del diseño experimental se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Según la contribución porcentual calculada a partir de la suma de los cuadrados, los factores involucrados en el modelo explican el 97.9% de la variabilidad total. Siendo el termino más importante o influyente sobre la variable respuesta la temperatura.
- Un efecto es significativo cuando su Valor P está por debajo de 0,05, esto quiere decir que con un nivel de confiabilidad del 95% la temperatura, la concentración de amoniaco y el tamaño de partículas tienen efectos significativos sobre la variable respuesta (tiempo).

Con el objetivo de disminuir el tiempo de preparación, para Calizas Carbonosas de la Formación La Luna inferior, se destacan los siguientes escenarios ver tabla 45.

Tabla 45. Escenarios recomendados para la preparación

Escenarios	Tamaño	Temperatura	Concentración	Tiempo
1	250	40	15	7
2	2000	40	15	10
3	250	40	30	5
4	2000	40	30	7

Los escenarios planteados sugieren que el factor más importante para disminuir el tiempo de preparación es la temperatura, y que los tiempos no difieren de forma significativa entre un tratamiento y otro.

6.1.8 Resumen Diseños Experimentales para cada Formación y cada tipo de roca

En las tablas 46 y 47 se encuentra el resumen del diseño experimental

Tabla 46. Resumen Diseños Experimentales para cada Formación y cada tipo de roca

Formación	Tipo de Roca	Ecuación de predicción	R2 Predicción	Validación	Orden de factores más significativos
Umir superior (Quebrada la Triguereña) Mezcla 1	Lutita Carbonosa	Tiempo = 16,55 + 0,001286 Tamaño (μm) + 0,1000 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) - 0,0000 Concentración (%) - 0,00667 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)*Concentración (%)	92,13%	La validación no se ajustó al modelo, error predicción modelo: 7,87, error validación: 33,88%	Concentración - Tamaño - Temperatura
Umir intermedia superior (Km 26) Mezcla 6	Carbón	Tiempo = 103,7 + 0,00400 Tamaño (μm) - 1,567 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) - 0,533 Concentración Amoniaco (%)	67,67%	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 32,33, error validación: 30,30%	Temperatura - Concentración - Tamaño
Umir intermedia inferior (Quebrada Matecacao) Mezcla 2	Lutita Carbonosa	Tiempo = 20,375 + 1,500 Tamaño - 2,000 Temperatura - 2,125 Concentración - 0,500 Tamaño *Concentración + 0,625 Tamaño *Temperatura *Concentración	82,67%	Validación correcta, dentro del porcentaje de error de predicción	Concentración - Tamaño - Temperatura
Umir inferior (Quebrada La Sorda) Mezcla 5	Carbón	Tiempo = 64,89 + 0,007429 Tamaño (μm) - 1,0000 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) - 0,2667 Concentración Amoniaco (%)	91,64%	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 8,36%, error validación: 9,33%	Temperatura - Tamaño - Concentración
La Luna superior (Afluente Quebrada La Sorda) Mezcla 3	Arenisca	Tiempo = 11,94 + 0,000571 Tamaño (μm) - 0,1333 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) - 0,0667 Concentración Amoniaco (%)	55,56%	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 44.44, error validación: 39.13%	Temperatura - Concentración - Tamaño

Tabla 47. Resumen Diseños Experimentales para cada Formación y cada tipo de roca

Formación	Tipo de Roca	Ecuación de predicción	R2 Predicción	Validación	Orden de factores más significativos
La Luna superior (Afluente Quebrada La Sorda) Mezcla 4	Caliza Carbonosa	Tiempo = 15,65 + 0,001714 Tamaño (µm) - 0,2333 Temperatura (°C) - 0,1333 Concentración Amoniaco (%)	88,46%	La validación se ajustó parcialmente modelo, error predicción modelo: 11,54, error validación: 21,74%. El valor de tiempo medido se ubicó dentro del intervalo de predicción	Temperatura - Tamaño - Concentración
La Luna inferior (Km 40) Mezcla 7	Caliza Carbonosa	Tiempo = 19,310 + 0,001429 Tamaño (µm) - 0,2667 Temperatura (°C) - 0,1333 Concentración Amoniaco (%)	92,52%	La validación se ajustó al modelo, error predicción modelo: 7,48, error validación: 6,66%	Temperatura - Tamaño - Concentración

6.1.9 Correlación tiempo de preparación con parámetros geoquímicos y petrográficos

La Figura 42, muestra la correlación tiempo de preparación versus carbono orgánico total

Correlación Tiempo de preparación vs Carbono Orgánico total

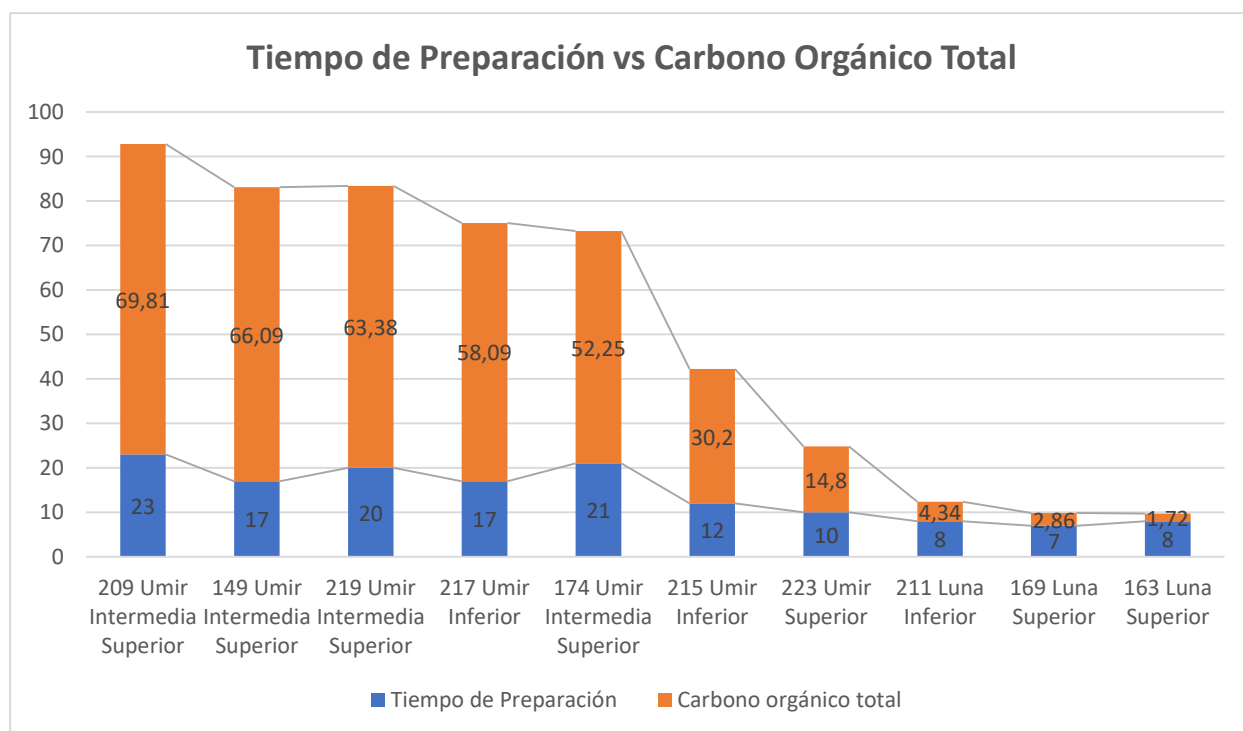


Figura 42. Correlación Tiempo de preparación vs Carbono Orgánico total

De acuerdo a la anterior Figura, de manera general se puede decir que a medida que disminuye el contenido de Carbono Orgánico total, disminuye el tiempo de preparación, es decir se puede esperar que el tiempo de preparación sea más grande para los carbones, luego para las lutitas carbonosas y finalmente para las calizas carbonosas y las areniscas.

R² de correlación: 0,95

En la tabla 48, se encuentran otras correlaciones identificadas, sus graficas se encuentran en el Anexo C

Tabla 48. Correlación tiempo de preparación con parámetros geoquímicos y petrográficos

	Reflectancia de la vitrinita	% Inertinitas palinofacies	Poder calorífico	H29 / H30	% Cenizas	Materia volátil
Tiempo de preparación	-0,86	0,81	0,89	-0,87	-0,93	0,89

6.2 Preservación de la materia orgánica vs Tiempo de preparación

A continuación, se expondrán las fotografías de la materia orgánica de cada tratamiento o ensayo para cada mezcla y se compararán con el tiempo de preparación de la mezcla, para definir la combinación de niveles más convenientes para la preparación de las palinofacies.

Tabla 49. Ensayos o tratamientos realizados

Ensayos	Tamaño (µm)	Temperatura (°C)	Concentración (%)
1	2000	25	15
2	2000	25	30
3	2000	40	15
4	2000	40	30
5	250	25	15
6	250	25	30
7	250	40	15
8	250	40	30

La preservación de la materia orgánica es una variable cualitativa, pero con el fin de facilitar la evaluación de la preservación se asignará una escala de 1 a 5. Donde 5 representa una excelente preservación de la materia orgánica y 1 una deficiente preservación de la materia orgánica.

Las fotografías de las palinofacies de cada tratamiento experimental se encuentran en el Anexo D.

6.2.1 Mezcla 1, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir superior (Costado Quebrada la Triguereña QT).

En la tabla 50 y en la Figura 43, se tienen los resultados del tiempo de preparación versus la preservación de la materia orgánica.

Tabla 50. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 1

Ensayo	Tiempo de preparación (días)	Preservación
1	19	4
2	17	4
3	19	4
4	15	5
5	17	3
6	14	3
7	17	5
8	13	5

Ensayos óptimos para la preparación: 8, 4, 7

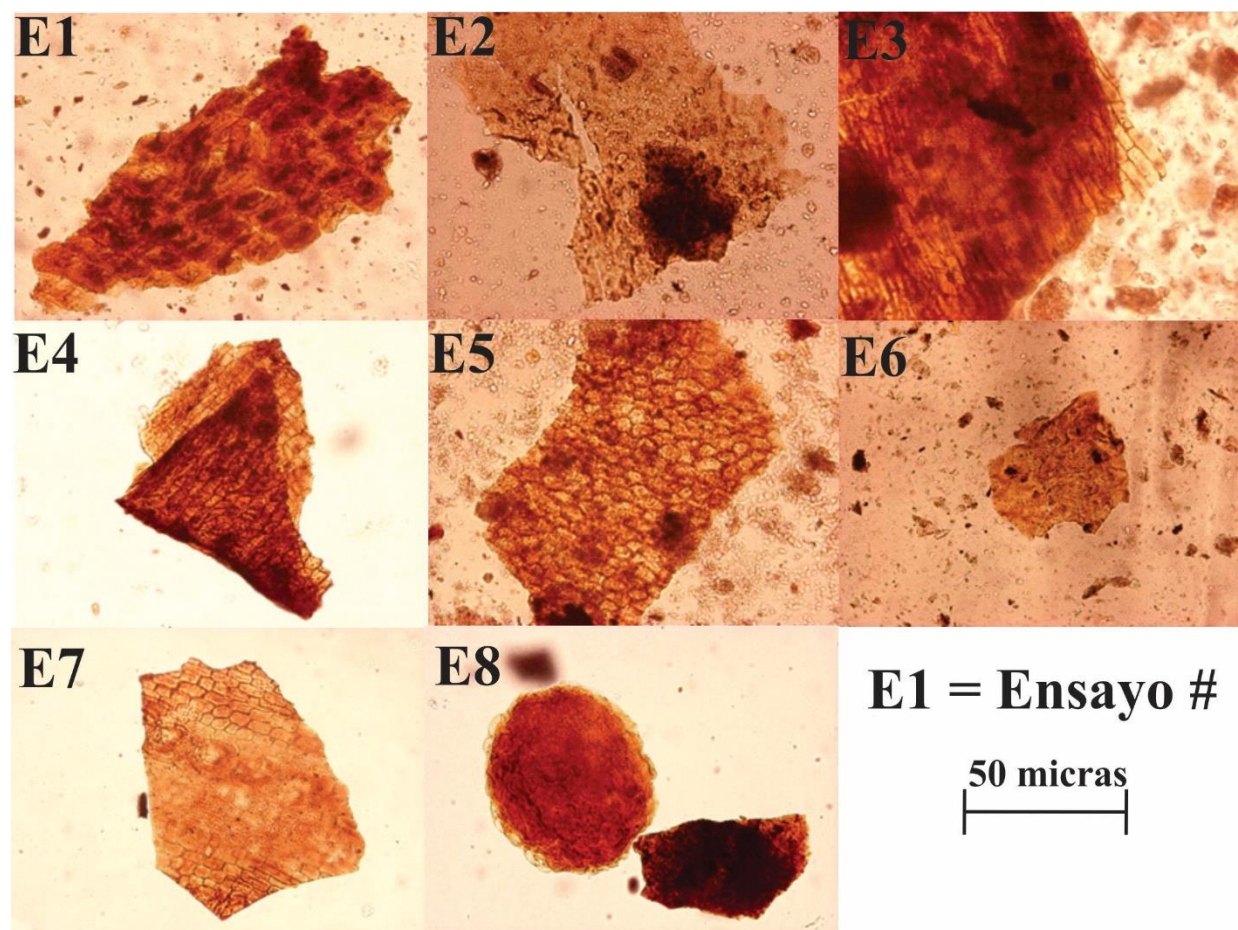


Figura 43. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 1

6.2.2 Mezcla 2, Lutitas Carbonosas de la Formación Umir Intermedia inferior (Quebrada Matecacao QMC).

La tabla 51 y la Figura 44, muestra los resultados del tiempo de preparación versus la preservación de la materia orgánica.

Tabla 51. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 2

Ensayo	Tiempo de preparación (días)	Preservación
1	26	5
2	22	4
3	22	5
4	18	5
5	21	4
6	21	5
7	18	5
8	15	4

Ensayos óptimos para la preparación: 4, 7, 6 y 3.

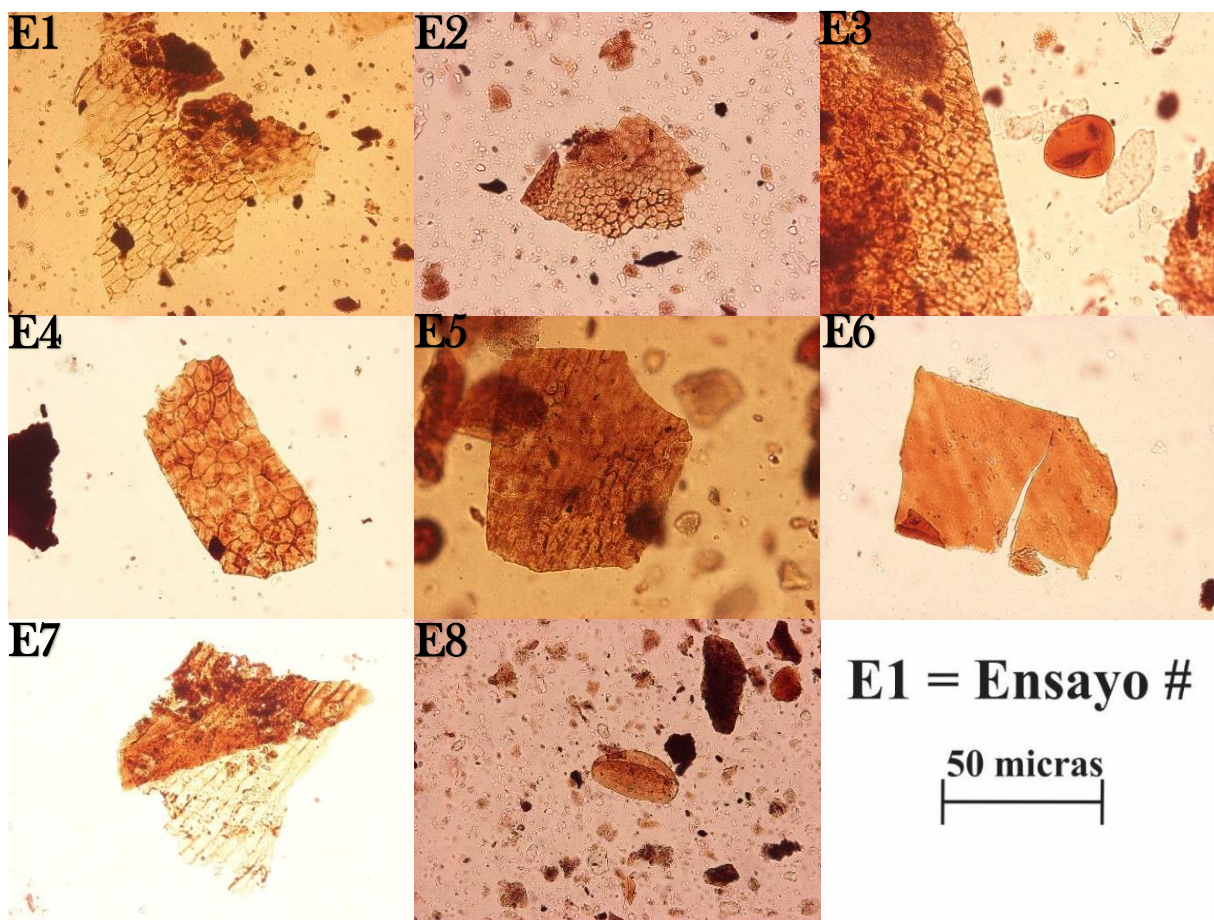


Figura 44. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 2

6.2.3 Mezcla 3, Areniscas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 1).

La tabla 52 y la Figura 45, aparecen los resultados del tiempo de preparación versus la preservación de la materia orgánica.

Tabla 52. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 3

Ensayo	Tiempo de preparación (días)	Preservación
1	9	5
2	8	4
3	7	4
4	5	5
5	7	4
6	7	5
7	6	5
8	5	3

Ensayos óptimos para la preparación: 4, 7, 6 y 1.

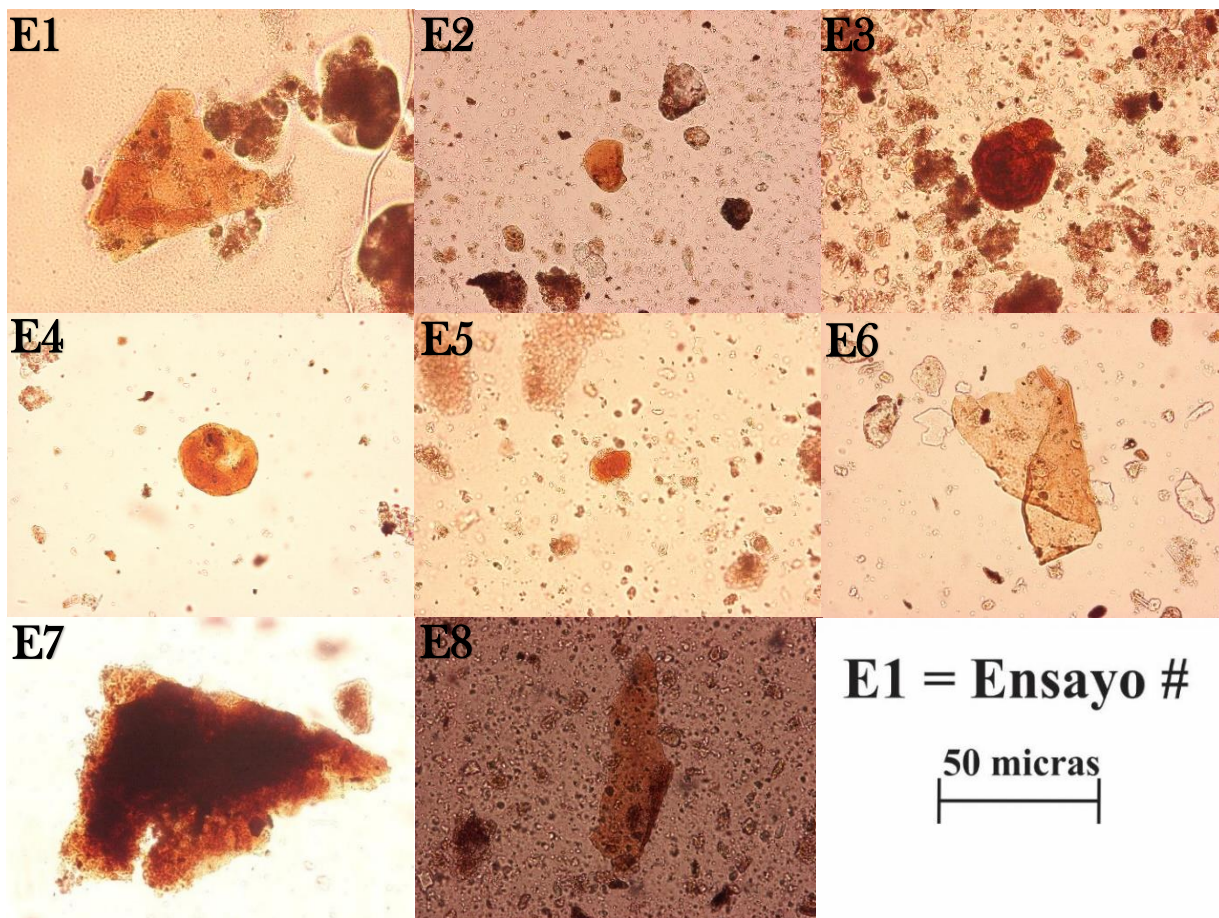


Figura45. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 3

6.2.4 Mezcla 4, Calizas Carbonosas de la Formación La Luna superior (Afluente quebrada la Sorda AQS, estación 2).

En la tabla 53 y en la Figura 46, aparecen los resultados del tiempo de preparación versus la preservación de la materia orgánica.

Tabla 53. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 4

Ensayo	Tiempo de preparación (días)	Preservación
1	12	5
2	9	4
3	7	5
4	6	5
5	8	4
6	6	5
7	5	5
8	3	5

Ensayos óptimos para la preparación: 8, 7, 6 y 4.

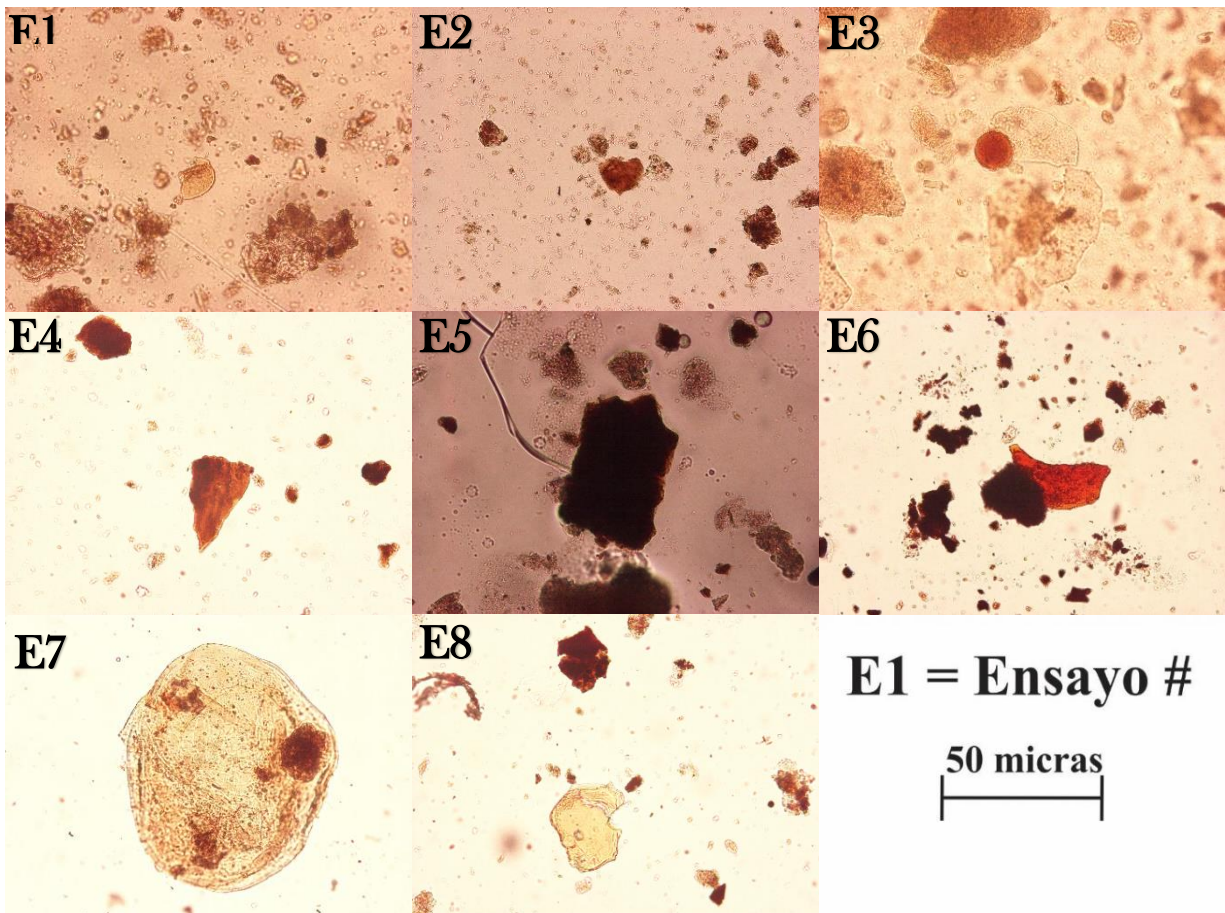


Figura 46. Estado preservación de la materia orgánica

6.2.5 Mezcla 5, Carbones de la Formación Umir inferior (Quebrada la Sorda QS).

La tabla 54 y la Figura 47, están los resultados del tiempo de preparación versus la preservación de la materia orgánica.

Tabla 54. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 5

Ensayo	Tiempo de preparación (días)	Preservación
1	52	5
2	47	5
3	35	5
4	31	5
5	35	5
6	35	5
7	25	5
8	18	5

Ensayos óptimos para la preparación: 8 y 7.

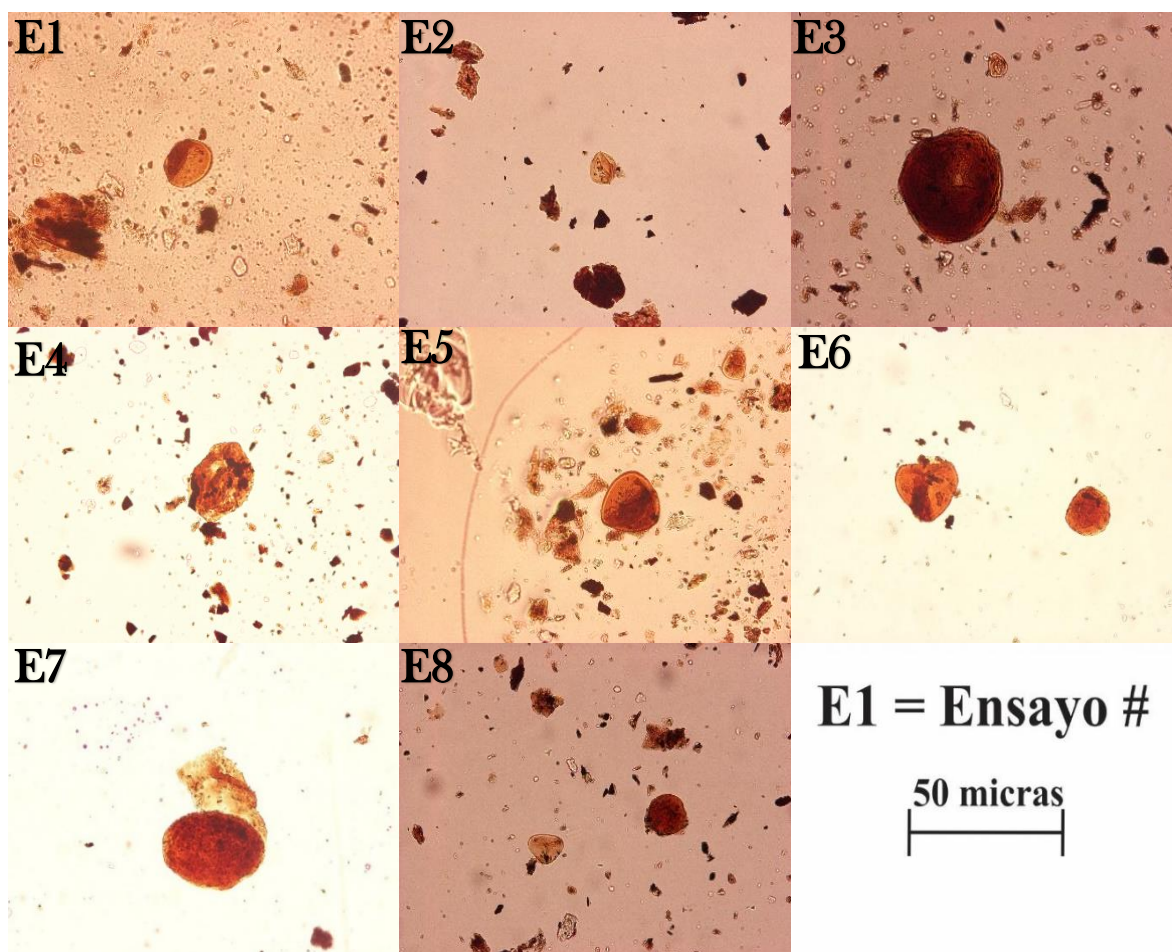


Figura 47. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 5

6.2.6 Mezcla 6, Carbones de la Formación Umir Intermedia Superior (Km 26).

En la tabla 55 y en la Figura 48, se tienen los resultados del tiempo de preparación versus la preservación de la materia orgánica.

Tabla 55. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 6

Ensayo	Tiempo de preparación (días)	Preservación
1	72	5
2	54	5
3	37	4
4	32	4
5	53	4
6	49	5
7	35	5
8	30	3

Ensayos óptimos para la preparación: 7, 4 y 2.

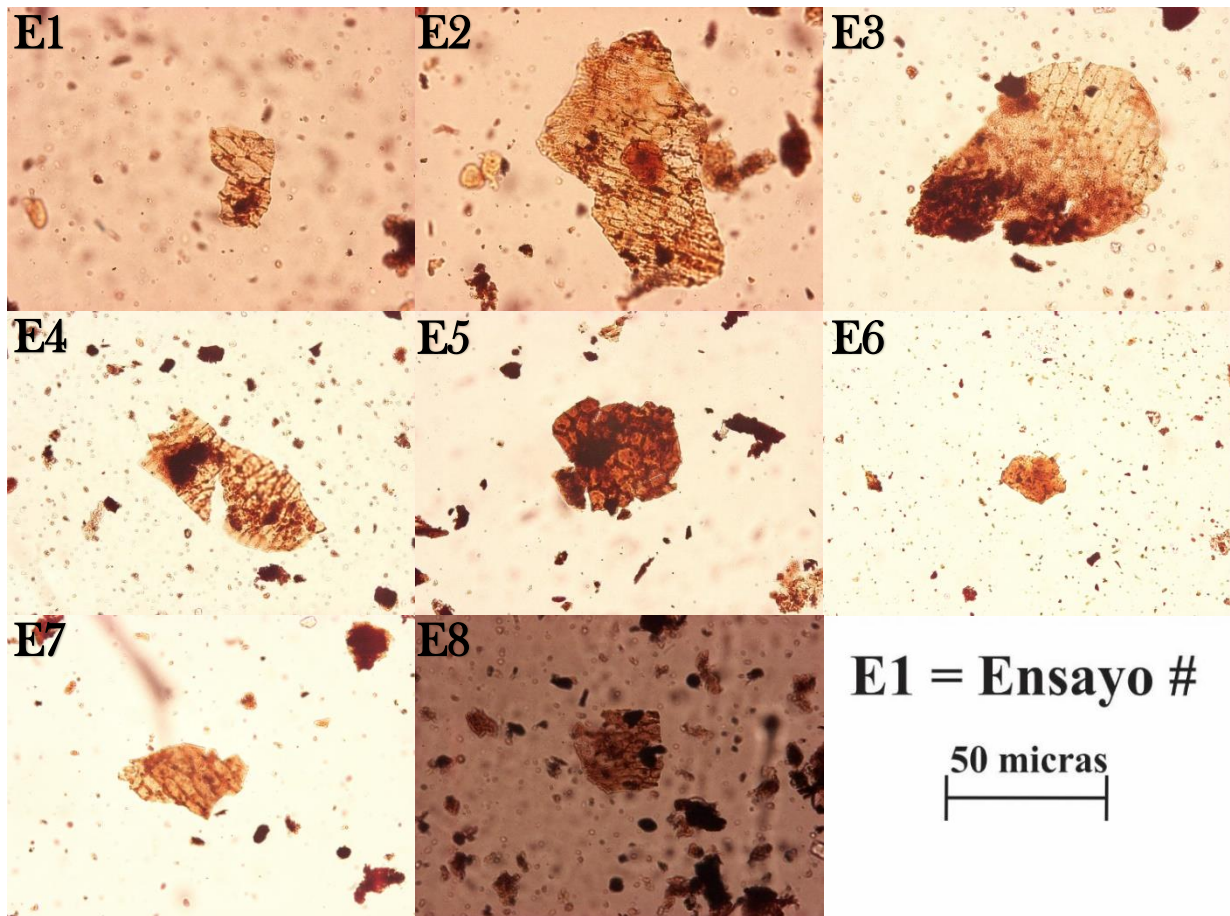


Figura 48. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 6

6.2.7 Mezcla 7, Caliza Carbonosa de la Formación La Luna inferior (Km 40).

La tabla 56 y en la Figura 49, aparecen los resultados del tiempo de preparación versus la preservación de la materia orgánica.

Tabla 56. Tiempo de preparación vs Preservación, mezcla 7

Ensayo	Tiempo de preparación (días)	Preservación
1	13	4
2	12	4
3	10	4
4	7	5
5	11	3
6	9	3
7	7	5
8	5	4

Ensayos óptimos para la preparación: 8, 7 y 4.

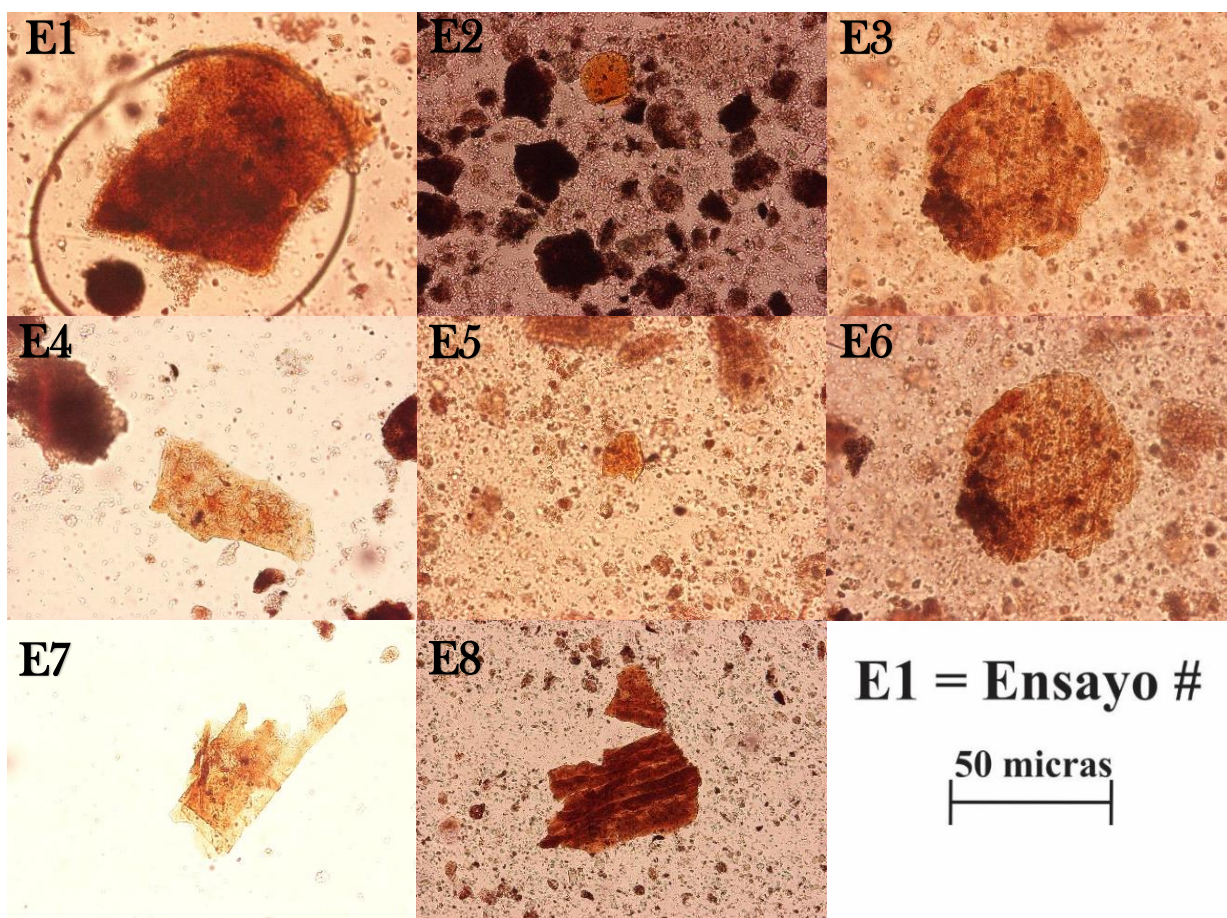


Figura 49. Estado preservación de la materia orgánica, mezcla 7

6.3 Análisis petrográficos y Reflectancia media de la vitrinita

6.3.1 Análisis petrográficos muestras de la Formación Umir

En la siguiente tabla se encuentra el conteo de macérales de las muestras de la Formación Umir.

Tabla 57. Conteo petrográfico de las muestras de la Formación Umir

Muestras							
Componentes	223	209	174	219	149	217	215
Vitriniticos (%)	69,9	62,8	67,9	72,5	67,5	70,7	69,9
Liptiniticos (%)	19,9	20,3	19,4	19,8	19,3	26,5	17,1
Inertiniticos (%)	1,4	13,4	10,7	6,5	12,3	1,7	8,8

6.3.2 Análisis petrográficos muestras de la Formación La Luna

En la tabla 58, se encuentra el conteo de las muestras de la Formación La Luna, el cual se hizo en imágenes tomadas en luz blanca y luz fluorescente de pulidos de muestra total.

Tabla 58. Conteo petrográfico muestras de la Formación La Luna

Muestra	Minerales no diferenciados (%)	Cuarzo (%)	Pirita (%)	Foraminíferos reemplazados por carbonato de calcio (%)	Aceites (%)
169 Caliza Carbonosa, Formación La Luna superior (Afluente Quebrada la Sorda)	58,9	5,5	5,0	25,6	5,0
163 Arenisca, Formación La Luna superior (Afluente Quebrada la Sorda)	60,4	5,2	6,3	23,6	4,5
211 Caliza Carbonosa, Formación La Luna inferior (Km 40)	54,6	3,7	2,5	35,1	4,1

De acuerdo con la tabla 58 las muestras de la Formación La Luna presentan un alto contenido de foraminíferos reemplazados por carbonato de calcio. Los foraminíferos son microorganismos marinos que secretan o fabrican una pequeña capa, que puede tener una o varias cámaras. Estas envolturas están comúnmente hechas de carbonato de calcio o partículas de sedimentos aglutinadas que también contienen materia orgánica (Borrego, 2017). Los foraminíferos son un buen indicador de las condiciones de la plataforma marina o de salinidades marinas. La alta frecuencia de foraminíferos es un parámetro que indica áreas de alta productividad de materia orgánica, como por ejemplo zonas de surgencias costeras.

A continuación, se exponen algunos foraminíferos identificados en las muestras de las Formación La Luna.

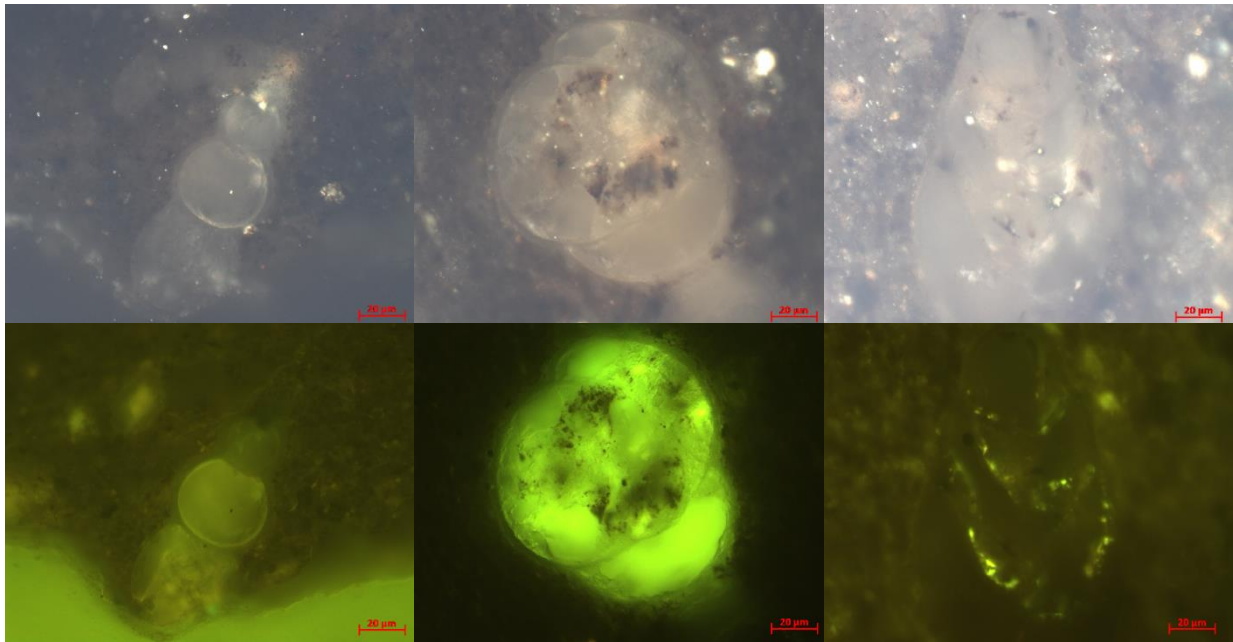


Figura 50. Foraminíferos, muestra 169, Formación La Luna superior

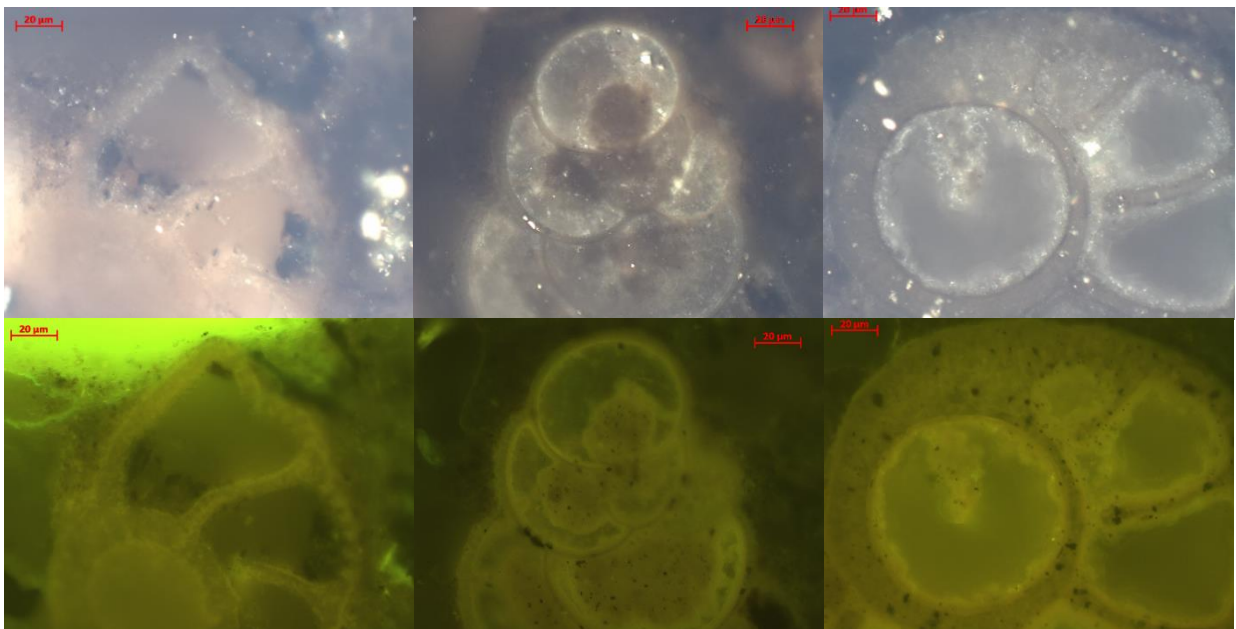


Figura 51. Foraminíferos, muestra 163, Formación La Luna superior

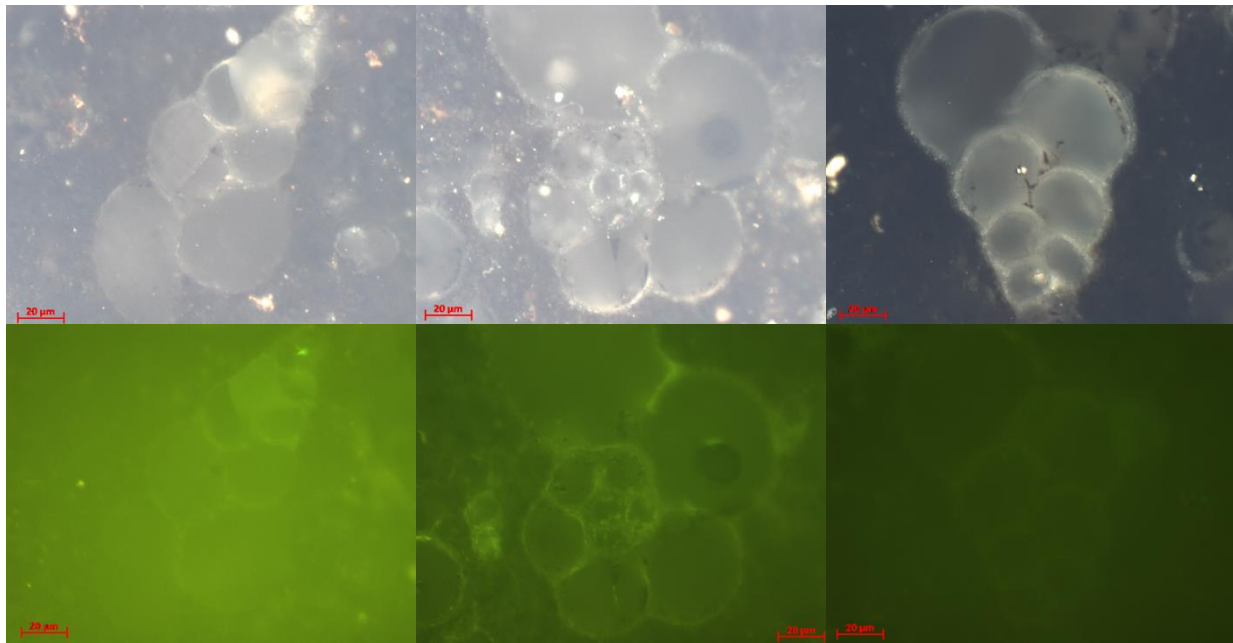


Figura 52. Foraminíferos, muestra 211, Formación La Luna inferior

6.3.3 Reflectancia Media de la Vitrinita

En la figura 53 se muestran los resultados de reflectancia de la vitrinita de las muestras de las Formaciones Umir y la Luna.

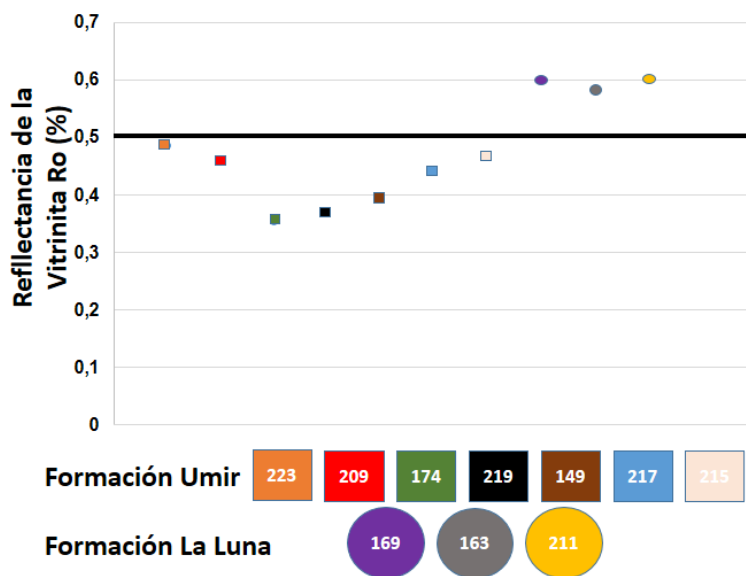


Figura 53. Reflectancia Media de la Vitrinita

De acuerdo con la reflectancia media de la vitrinita las muestras de la Formación Umir 223, 209, 217 y 215, se encuentran cercanas al inicio de madurez temprana. Mientras las muestras 174, 219 y 149 de la misma Formación, se encuentran inmaduras. Por otro lado, las 3 muestras de la Formación La Luna se encuentran maduras.

6.4 Análisis de Palinofacies

Por medio del análisis de palinofacies se puede identificar la calidad de la materia orgánica, con el objetivo de determinar, por ejemplo, ambientes de depositación y determinar qué tipo de materia orgánica es la generadora de hidrocarburos. Es decir, el análisis de palinofacies entre otras utilidades, permite identificar el tipo de kerógeno.

A continuación, se encuentra el conteo de palinofacies de cada una de las 10 muestras estudiadas, la descripción de las características identificadas y su correlación con el conteo petrográfico. La correlación del análisis de palinofacies y el análisis petrográfico se realizaron con muestras de la Formación Umir, la cual contiene mayor cantidad de materia orgánica y permite realizar correlaciones más confiables.

6.4.1 Análisis de palinofacies de las muestras de la Formación Umir

La tabla 59, presenta los resultados del conteo de palinofacies de las muestras 223, 209, 174, 219, 149, 217 y 215 de la Formación Umir

Tabla 59. Resultado del conteo de palinofacies de las muestras de la Formación Umir

Componentes	Muestras						
	223	209	174	219	149	217	215
Tejidos Vitriniticos	%	%	%	%	%	%	%
Tejidos Vitriniticos	2,84	1,45	1,34	5,48	8,85	0,87	0,46
Tejidos Colodetriniticos	48,23	29,06	28,96	28,98	40,91	49,78	23,27
Tejidos Coloteliniticos	14,89	20,34	16,42	18,90	7,42	14,19	28,57
Tejidos Vitrodetriniticos	1,42	4,84	5,97	7,60	8,37	2,62	3,92
Total tejidos vitriniticos	67,38	55,69	52,69	60,95	65,55	67,47	56,22
Componentes Liptiniticos							
Esporas	4,26	16,95	10,00	14,49	4,78	4,37	10,14
Liptodetrinitas	3,55	3,15	5,07	4,42	11,72	3,06	4,38
Resinas	1,42	0,00	3,58	3,53	3,59	3,71	3,92
Granos de polen	0,00	1,21	0,00	1,77	1,20	0,44	0,46
Cutículas	19,15	7,99	10,00	0,88	2,15	14,19	14,98
Esporamorfos	2,13	2,18	9,25	4,77	2,39	3,93	3,46
Total componentes Liptiniticos	30,50	31,48	37,91	29,86	25,84	29,69	37,33
Inertinitas							
Total componentes inertiniticos	2,13	12,83	9,40	9,19	8,61	2,84	6,45
Total	100	100	100	100	100	100	100

Los resultados de palinofacies indican que el contenido de tejidos vitriniticos en las muestras de la Formación Umir varían entre 52,69 – 67,47%, seguido por el contenido de liptinitas, el cual varía entre 25,84 y 37,91% y el de componentes inertiniticos está entre 2,13 y 12,83. Se destaca la muestra 209 porque tiene el mayor contenido de inertinitas y no aparecen las resinitas, lo cual podría indicar el mayor grado de transformación de esta muestra. Dentro de los tejidos vitriniticos, predominan los tejidos colodetriniticos en la mayoría de las muestras, así mismo, dentro de los componentes liptiniticos es notable la presencia de cutículas, esporas y resinas. Con respecto a los componentes inertiniticos, en general están por debajo del 10%, excepto para la muestra 209 cuyo porcentaje es mayor.

De acuerdo a lo anterior, para todas las muestras de la Formación Umir se puede sugerir que el tipo de kerógeno es III, con una influencia importante de un kerógeno tipo II. Igualmente, se puede decir que la entrada de sedimentos terrígenos (relación proximal – distal), sucedió de forma proximal, es decir se pudo haber depositado en un ambiente de manglar o en un ambiente deltaico. La alta presencia de cutículas también es un indicativo de un ambiente de baja energía.

En la muestra 217 de la parte inferior de la Formación Umir, se pudieron identificar ocurrencias de algas de agua dulce como son los scenedesmus, ver figura 67. Microplancton marino como lo son los dinocistos ver figura 68 y foraminíferos ver figura 69. Las ocurrencias encontradas sugieren que el ambiente de depositación puede ser lagunar, fluvial o deltaico.

A continuación, se hará una descripción de las características de cada una de las muestras y de sus respectivas imágenes observadas en el microscopio tanto en luz blanca como fluorescente.

Muestra 223 Lutita Carbonosa, Formación Umir superior (Costado Quebrada la Triguereña QT). Resalta el alto contenido de cutículas (19,15%) y su gran tamaño como se puede observar en la figura 54.

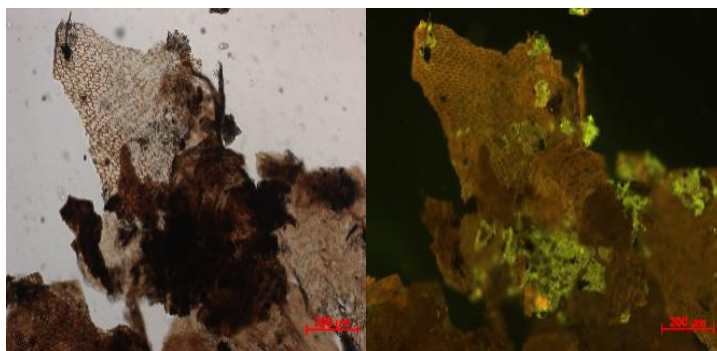


Figura 54. Cutículas muestra 223

Se pudieron identificar ocurrencias de algas de agua dulce como los *Pediastrum*, figura 55. La presencia de estas algas sugiere ambientes lacustres, fluviales, lagunares o deltaicos.

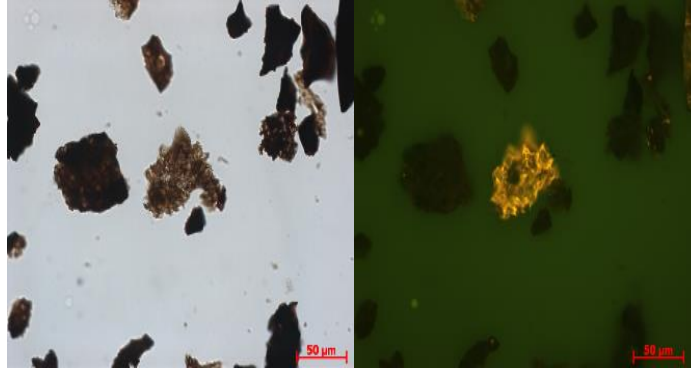


Figura 55. *Pediastrum* muestra 223

Muestra 209 Carbón, Formación Umir Intermedio Superior (Km 26). Es importante el alto contenido de esporas (16,95%) como se puede observar en la figura 56. La alta presencia de esporas también son un indicativo de climas húmedos y de corta duración del transporte de la materia orgánica.

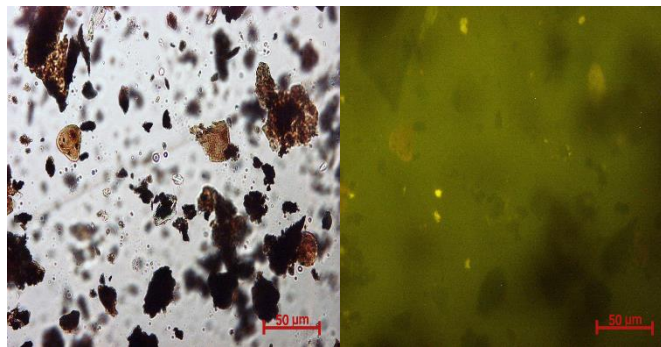


Figura 56. Esporas muestra 209

Muestra 174 Carbón, Formación Umir intermedio (Quebrada Matecacao). Tejidos vitriniticos
Figura 57

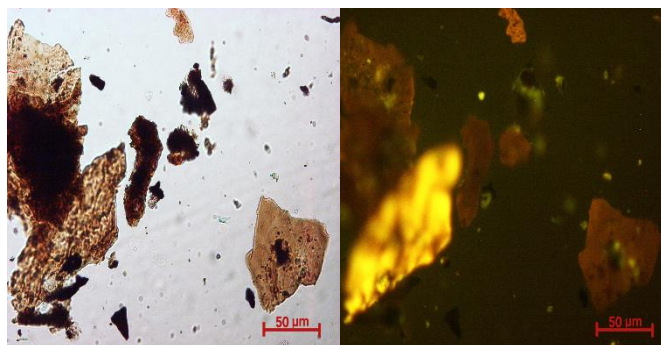


Figura 57. Tejidos Vitriniticos muestra 174

Se pudieron identificar ocurrencias de algas de agua dulce como los *Pediastrum*, figura 58. Las presencias de estas algas sugieren ambientes lacustres, fluviales, lagunares o deltaicos. También se identificaron ocurrencias de microplancton marino como lo son los dinocistos figura 59.

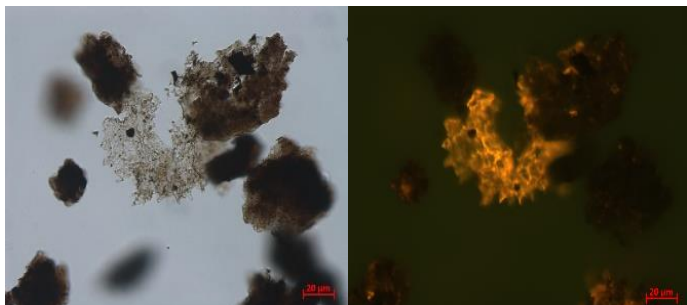


Figura 58. Pediastrum muestra 174

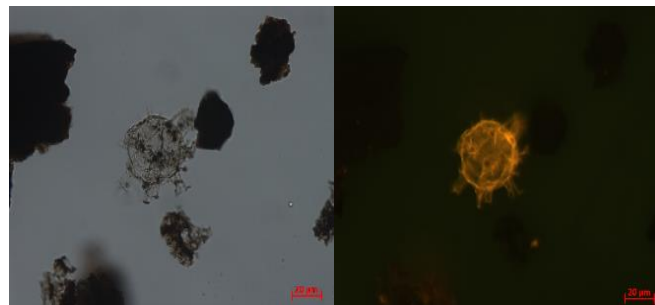


Figura 59 Dinocisto muestra 174

Muestra 219 Carbón, Formación Umir Intermedio (Quebrada Matecacao Principal). El alto contenido de esporas (14,49%), figura 60, son un indicativo de climas húmedos y de corta duración del transporte de la materia orgánica.

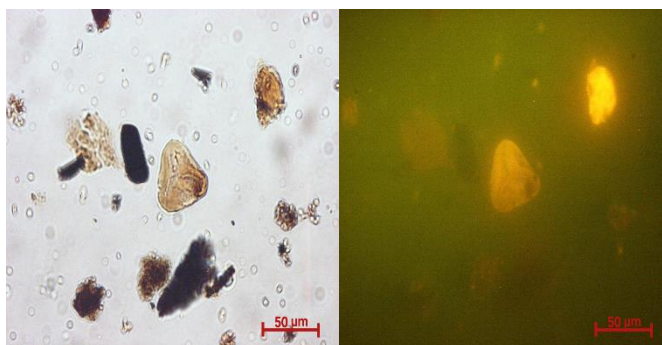


Figura 60. Esporas muestra 219

Muestra 149 Carbón, Formación Umir intermedio inferior (Lado Quebrada Matecacao). Tejidos vitriniticos figura 61.

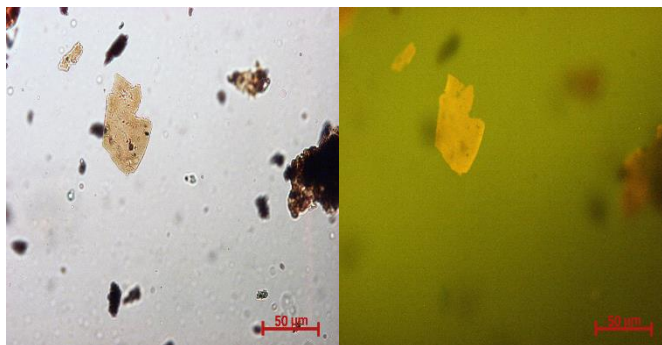


Figura 61. Tejidos Vitriniticos muestra 149

Se pudieron identificar ocurrencias de algas de agua dulce como son los *Scenedesmus*, ver figura 62. Y microplancton marino como lo son los dinocistos ver figura 63 y los Acritarcos ver figura 64, Igualmente, se identificó la ocurrencia de foraminíferos ver figura 65.

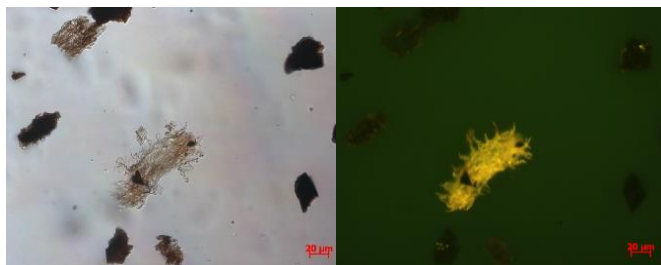


Figura 62. Scenedesmus muestra 149

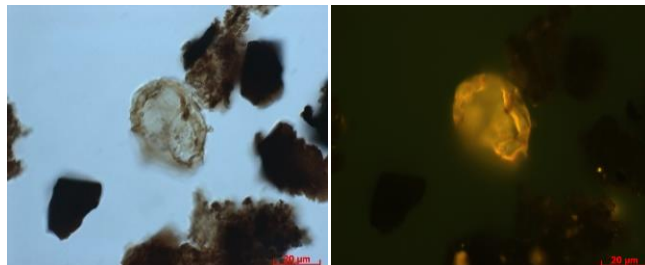


Figura 63. Dinocisto muestra 149

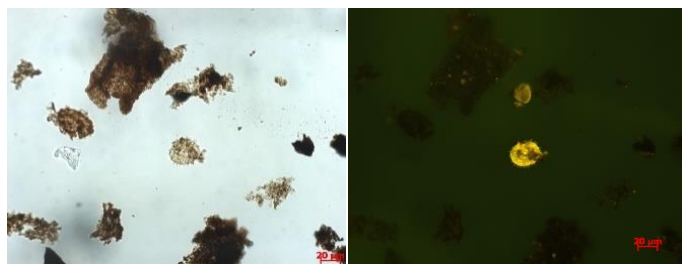


Figura 64. Acritarco muestra 149

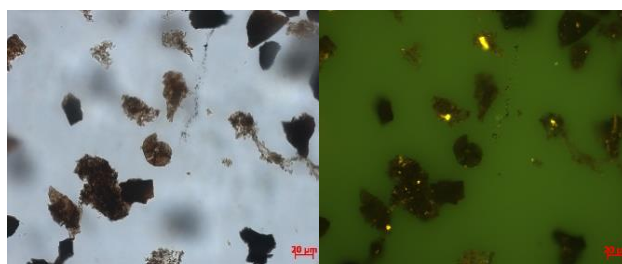


Figura 65. Foraminífero muestra 149

Muestra 217 Carbón, Formación Umir Inferior (Quebrada la Sorda). Por el alto contenido de tejidos vitriniticos, y de cutículas (14,19%) y su gran tamaño como se puede observar en la figura 66, sugiere que la entrada de sedimentos terrígenos (relación proximal – distal), sucedió de forma proximal, es decir se pudo haber depositado en un ambiente de manglar o en un ambiente deltaico. La alta presencia de cutículas también son un indicativo de un ambiente de baja energía.

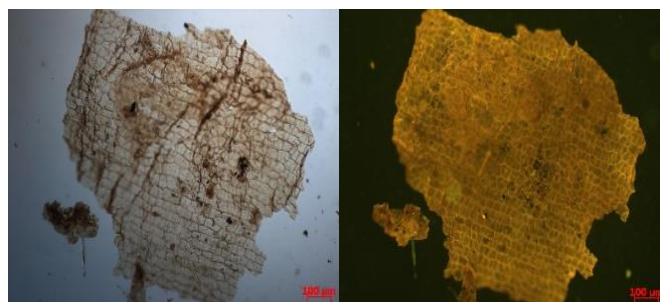


Figura 66. Cutículas muestra 217

Se pudieron identificar ocurrencias de algas de agua dulce como son los scenedesmus, ver figura 67. Microplancton marino como lo son los dinocistos ver figura 68. Finalmente se identificó la ocurrencia de foraminíferos ver figura 69.

Las ocurrencias encontradas sugieren que el ambiente de depositación se encontraba cerca del mar.

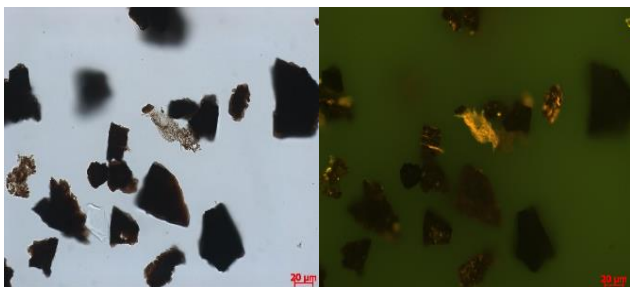


Figura 67. Scenedesmus muestra 217

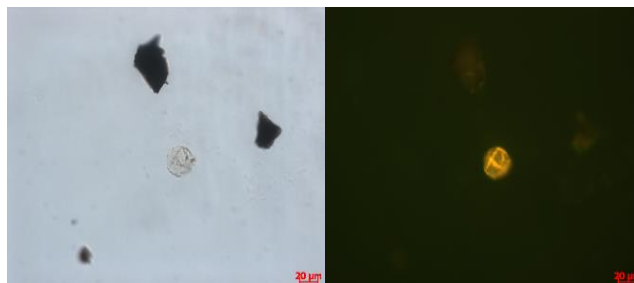


Figura 68. Dinocisto muestra 217

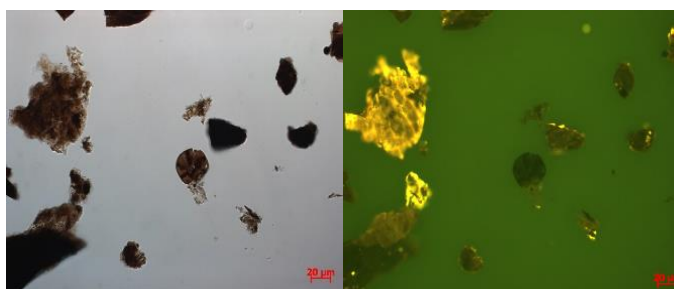


Figura 69. Foraminífero muestra 217

Muestra 215 Lutita Carbonosa, Formación Umir Inferior (Quebrada la Sorda). Presenta alto contenido de cutículas (14,98%), de gran tamaño. Figura 70.

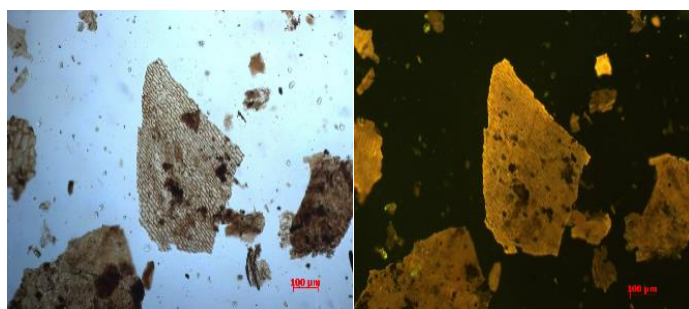


Figura 70. Cutículas muestra 215

6.4.2 Análisis de palinofacies muestras de la Formación La Luna

La tabla 60, presenta los resultados del conteo de palinofacies de concentrados de materia orgánica de las muestras 163, 169 y 211 de la Formación La Luna. Es importante aclarar, que dicho conteo en su gran mayoría corresponde a componentes de carbón presentes en las muestras

Tabla 60. Resultados del conteo palinofacies de las muestras 169, 163 y 211 de la Formación. La Luna

Componentes	Muestras		
	169	163	211
Tejidos Vitriniticos	%	%	%
Tejidos Vitriniticos	12,8	30,3	26,2
Tejidos Colodetriniticos	43,6	14,5	10,0
Tejidos Coloteliniticos	5,1	12,4	1,5
Total tejidos vitriniticos	61,5	57,3	37,7
Componentes Liptiniticos			
Esporas	1,4	4,3	4,6
Algas	2,8	0,00	0,8
Resinas	2,0	2,6	0,8
Esporumorfos	4,8	7,3	8,5
Total componentes Liptiniticos	11,1	14,1	14,6
Fragmentos Animales			
Total Fragmentos Animales	27,5	28,6	47,7
Total partículas	100,00	100,00	100,00

Los componentes orgánicos predominantes son los tejidos Vitriniticos, los cuales varían desde 61,5% en la parte superior de la formación hasta 37,7% en la parte inferior, seguida de los fragmentos de animales, los cuales varían desde un 27,5% en la parte superior de la Formación a un 47,7% en la parte inferior, indicando esto mayor profundidad del mar en la parte inferior de la formación y mayor influencia continental en la parte superior.

Las fotografías de las palinofacies y la petrografía de la Formación Umir y La Luna se encuentran en el Anexo E.

6.4.3 Correlación análisis petrográfico y de palinofacies

En la tabla 61, se detallan las correlaciones identificadas entre en análisis petrográfico y el análisis de palinofacies de las muestras de la Formación Umir

Tabla 61. Correlación Análisis petrográfico y de palinofacies de las muestras de la Formación Umir

Componentes	Muestras													
	223		209		174		219		149		217		215	
	Pet	Pal	Pet	Pal	Pet	Pal	Pet	Pal	Pet	Pal	Pet	Pal	Pet	Pal
Vitriniticos (%)	69,9	67,4	62,8	55,7	67,9	52,7	72,5	61,0	67,5	65,6	70,7	67,5	69,9	56,2
Liptiniticos (%)	19,9	30,5	20,3	31,5	19,4	37,9	19,8	29,9	19,3	25,8	26,5	29,7	17,1	37,3
Inertiniticos (%)	1,4	2,1	13,4	12,8	10,7	9,4	6,5	9,2	12,3	8,6	1,7	2,8	8,8	6,5

Pet = Petrografía, Pal = Palinofacies

Observaciones a partir de la Tabla 61.

- Para la muestra 223, se identificó una excelente correlación entre los componentes vitriniticos e inertiniticos en ambos análisis y para la muestra 217, se tuvo la mejor correlación de todos los componentes vitriniticos, liptiniticos e inertiniticos; mientras que para las muestras 209 y 174 la correlación más importante es con los componentes inertiniticos.
- Para la muestra 149, la mejor correlación corresponde a los componentes vitriniticos.
- Las muestras 219 y 215 fueron las que presentaron menor correlación en todos sus componentes.
- En todas las muestras, los contenidos de macérales liptiniticos vistos en petrografía son menores que los componentes liptiniticos observados en palinofacies, muy posiblemente porque en petrografía estarían íntimamente mezclados con otros componentes de tal manera que es difícil identificarlos, razón por la cual es fundamental complementar el estudio petrográfico con palinofacies para reconocer de una manera eficiente todos los componentes de la materia orgánica.
- Es importante resaltar que en petrografía no se lograron identificar las resinitas, mientras que en palinofacies, éstas aparecen con frecuencia en todas las muestras excepto en la

209, la cual presenta un mayor grado de madurez; a su vez, se podría pensar que las resinitas de esta muestra se podrían haber transformado en hidrocarburos líquidos.

Chris Cornford (1979) propuso un diagrama ternario para definir el tipo de kerógeno en función de los constituyentes petrográficos, como se ilustra en la Figuras 71 y 72.

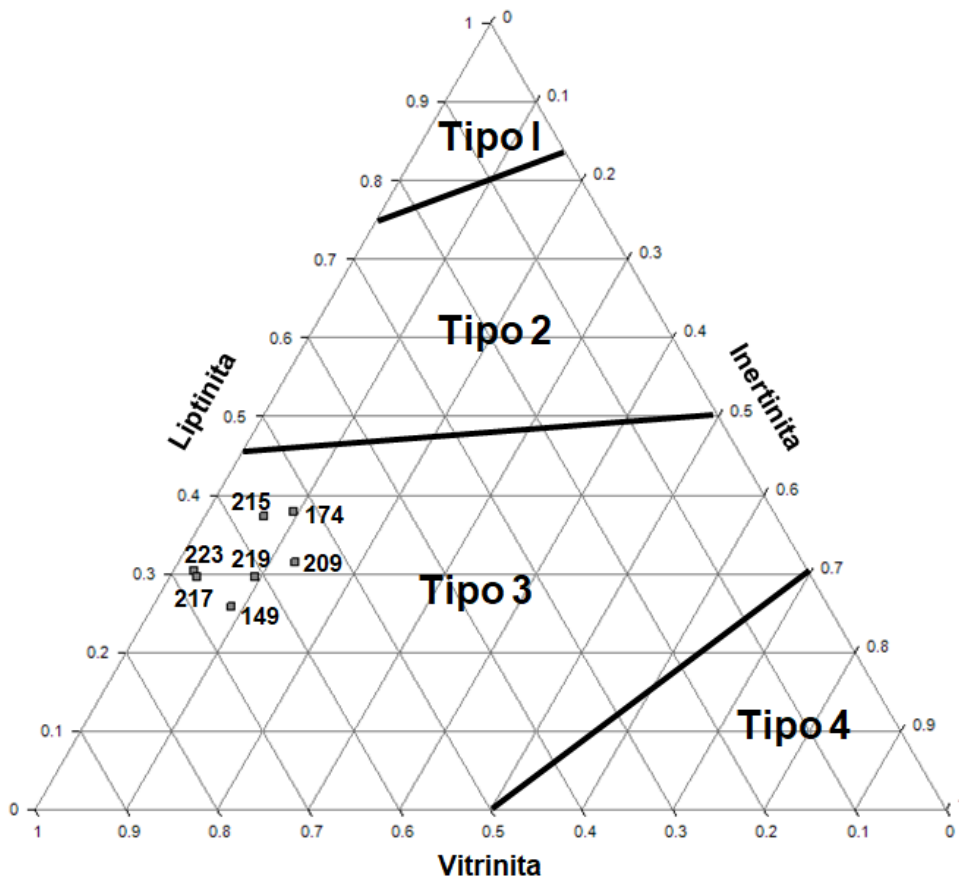


Figura 71. Tipo de kerógeno en función de los componentes vitriniticos, liptiniticos e inertiniticos identificados en palinofacies

La figura 71, es compatible con las descripciones realizadas en el análisis de palinofacies, es decir la materia orgánica de las muestras estudiadas de la Formación Umir corresponden a un Kerógeno tipo III, con alto contenido de Liptinitas, lo cual sugiere que las muestras estudiadas también tienen características de un kerógeno tipo II.

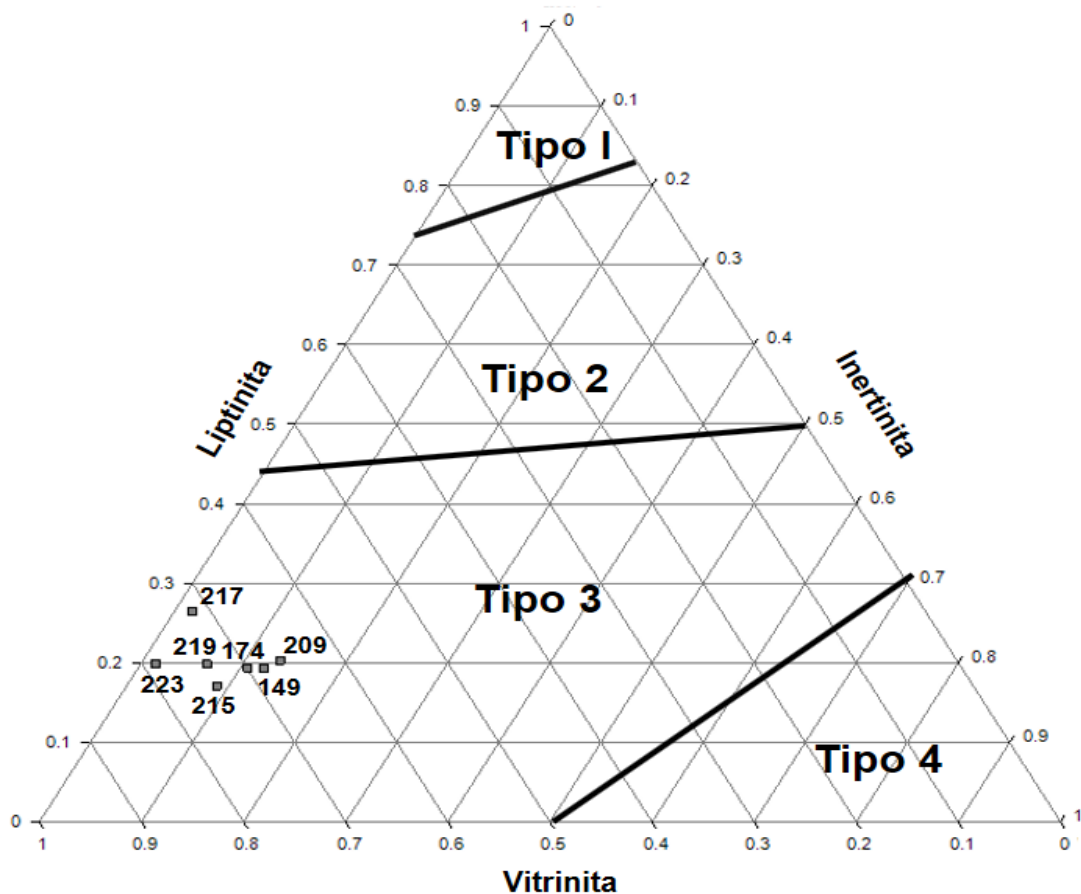


Figura 72. Tipo de kerógeno en función de los componentes vitriniticos, liptiniticos e inertiniticos identificados en petrografía

La figura 72, sugiere un kerógeno tipo III para las muestras de la Formación Umir a partir del conteo petrográfico. A diferencia del conteo de palinofacies no se observa tan fuerte la influencia de materia orgánica correspondiente a un kerógeno tipo II. Sin embargo, es importante destacar que el análisis de palinofacies permite separar mejor la materia orgánica presente.

6.5 Análisis de parámetros geoquímicos

6.5.1 Análisis próximos

En la siguiente tabla se encuentran los resultados de análisis próximos de cada una de las 10 muestras estudiadas.

Tabla 62. Resultados Análisis próximos

Muestra	HR (%)	HT (%)	Czas (%)	MV (%)	MV (lac) (%)	CF (%)	ST (%)	PC Bruto cal/g	PC Bruto cal/g (Lc)	Btu	Rango
223 Us	7,65	10,25	57,79	18,41	53,27	16,15	5,09	2029	4807	8653	Sub- bit. C
209 Ums	1,32	3,27	12,81	39,71	46,24	46,16	1,97	7347	8426	15167	B. A. V. A
174 Um	3,13	4,32	31,23	32,93	50,17	32,71	2,07	5258	7646	13763	B. A. V. B
219 Um	5,07	8,77	12,57	39,08	47,45	43,28	1,32	6451	7378	13280	B. A. V. B
149 Umi	2,78	3,38	12,04	39,34	46,18	45,84	0,98	6919	7866	14159	B. A. V. A
217 Ui	2,47	4,15	23,42	40,1	54,11	34,01	1,7	5958	7780	14004	B. A. V. A
215 Ui	3,4	10,81	54,39	22,36	52,97	19,85	4,62	2979	6531	11756	B. A. V. C
169 Ls	0,98	2,9	80,42	17,47	93,92	1,13	0,96	151	771	1388	
163 Ls	0,66	3,58	77,73	16,33	75,57	5,28	0,4	38	170	306	
211 Li	0,63	3,73	74,74	23,88	96,95	0,75	0,55	285	1128	2030	

Us = Umir superior, Ums = Umir medio superior, Um = Umir medio, Umi = Umir medio inferior, Ui = Umir inferior, Ls = La Luna superior, Li = La Luna inferior, Lac = Libre de agua y cenizas, Lc = Libre de cenizas, cal/g = Calorías/gramo, HR = Humedad Residual, HT = Humedad Total, Czas = Cenizas, MV = Materia Volátil, ST = Azufre Total, PC = Poder Calorífico, BTU = Unidades Térmicas Británicas, Sub = Sub-bituminoso, B.A.V.A = Bituminoso Alto en Volátiles A, B.A.V.B = Bituminoso Alto en Volátiles B, B.A.V.C = Bituminoso Alto en Volátiles C.

Como se puede ver de los análisis próximos, los carbones y lutitas carbonosas de la Formación Umir presentan diferente grado de madurez, variando desde sub - bituminosos C hasta bituminosos altos en volátiles A. Es notorio que la muestra 209 que actualmente se encuentra en la parte media superior de la columna estratigráfica, sea la que presenta el mayor grado de madurez, sugiriendo posible desplazamiento por tectónica. De otro lado la muestra 215 que aparece en la parte inferior de la columna, aparece con una madurez menor que las muestras que supuestamente se encuentran encima, lo anterior muy posiblemente debido a movimientos tectónicos.

De acuerdo al poder calorífico, la mayoría de las muestras de la Formación Umir estarían maduras, es decir se clasifican como bituminosas altas en volátiles B y A. Solamente la muestra de la parte superior de la columna estratigráfica estaría inmadura (sub-bituminosa C). Igualmente, dichas muestras tienen un alto potencial de generación dado su alto contenido de materias volátiles y alto poder calorífico.

Es notoria la presencia de pirita framboidal y algunas evidencias de foraminíferos en la parte media e inferior de la columna, lo cual indica influencia marina.

De acuerdo con los resultados de análisis próximos las muestra 169, 163 y 211 correspondientes a la Formación La Luna, indicarían que tienen bajo potencial dado su bajo poder calorífico, pero esto estaría influenciado por el rango, el cual sería mayor que el de la Formación Umir, así lo que se estaría midiendo es el residuo que quedó de la generación de petróleo.

6.5.2 Carbono Orgánico Total (Cantidad de Materia Orgánica)

La tabla 63, contiene la información correspondiente a la cantidad de materia orgánica de cada una de las 10 muestras estudiadas.

Tabla 63. Carbono Orgánico Total

Muestra	Carbono Orgánico Total (%)
223 Umir superior	14,80
209 Umir medio superior	69,81
174 Umir medio	52,25
219 Umir medio	63,38
149 Umir medio inferior	66,09
217 Umir inferior	58,09
215 Umir inferior	30,20
169 La Luna superior	2,86
163 La Luna superior	1,72
211 La Luna inferior	4,34

Como se puede observar de la tabla 63, las muestras de la Formación Umir que corresponden a lutitas carbonosas y carbones tienen contenidos de carbono orgánico en general muy altos (mayores a 50%), mientras que para la Formación La Luna son comparativamente muy bajos (menores a 5%), sin embargo, como se mencionó antes, muy posiblemente esto corresponde al 40% del residuo que quedó luego de la generación de petróleo de estas muestras, las cuales originalmente pudieron tener entre 4 y 11% de materia orgánica de origen marino de excelente calidad como roca fuente de petróleo.

6.5.3 Extracción de bitumen y cromatografía líquida

En la tabla 64, se encuentra el extracto de bitumen sin azufre, y el contenido de hidrocarburos contenidos en el bitumen de cada muestra estudiada. Y en la figura 73 creada a partir de Hakimi, Al-Matary, & Ahmed, (2018), se encuentra el diagrama ternario construido a partir de los porcentajes de los componentes saturados, aromáticos y polares del bitumen. Este tipo de diagrama permite determinar la madurez térmica de la roca estudiada.

Tabla 64. Extracto de bitumen e hidrocarburos

Muestra	Extracto de bitumen (ppm)	Hidrocarburos (ppm)
223 Umir superior	3556,3	2108,9
209 Umir medio superior	34749,3	24741,5
174 Umir medio	11977,0	4515,3
219 Umir medio	28687,5	7516,1
149 Umir medio inferior	9181,3	5453,7
217 Umir inferior	16386,1	13092,5
215 Umir inferior	6078,0	3349,0
169 La Luna superior	9229,4	3313,4
163 La Luna superior	5774,9	3401,4
211 La Luna inferior	10019,4	4348,4

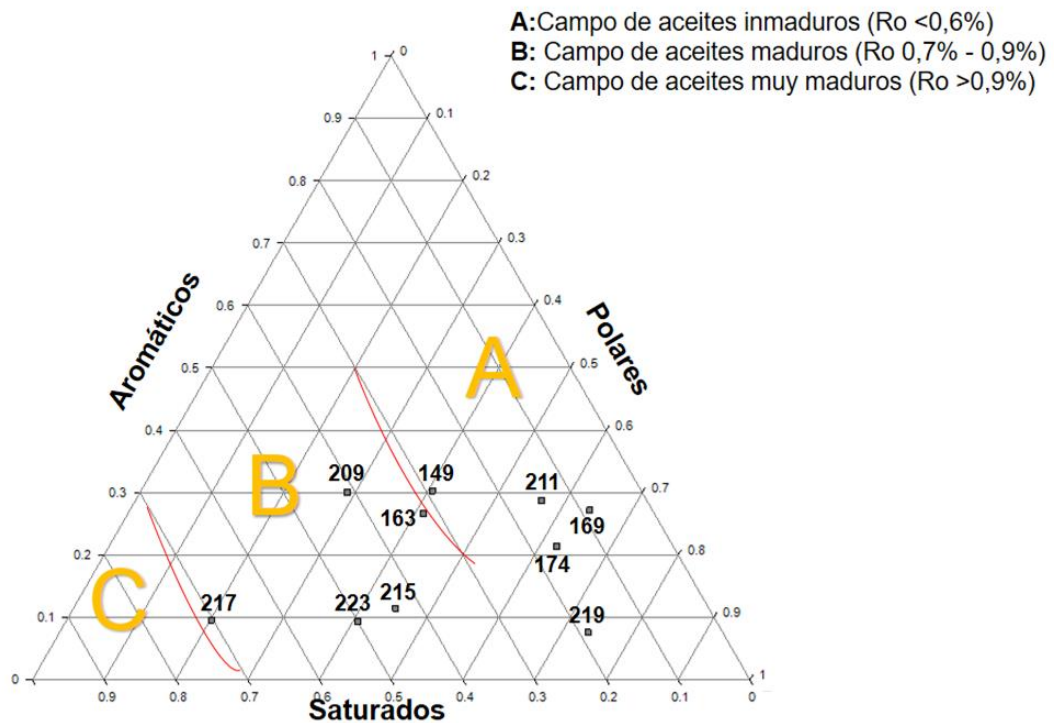


Figura 73, Diagrama Ternario (Saturados, Aromáticos, Polares)

La figura 73, sugiere que los aceites de las muestras 149, 211, 169, 174, y 219 están térmicamente inmaduros, mientras el aceite de las muestras 209, 163, 215, 223 y 217 están térmicamente maduros.

Se destaca que las muestras que presentan los mayores extractos de bitumen y de hidrocarburos en ppm son las muestras 209 y 217 de la Formación Umir que igualmente en la clasificación por rango serian maduras.

Hay que resaltar que las muestras de la Formación Umir que se consideran maduras tienen mayores contenidos de hidrocarburos en ppm que las muestras de la Formación La Luna. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las muestras de la Formación La Luna, aunque aparentemente estén inmaduras, muy posiblemente no lo sean, y mucho del petróleo que pudieron producir ya migró.

La siguiente figura resume la información contenida en la tabla 65.

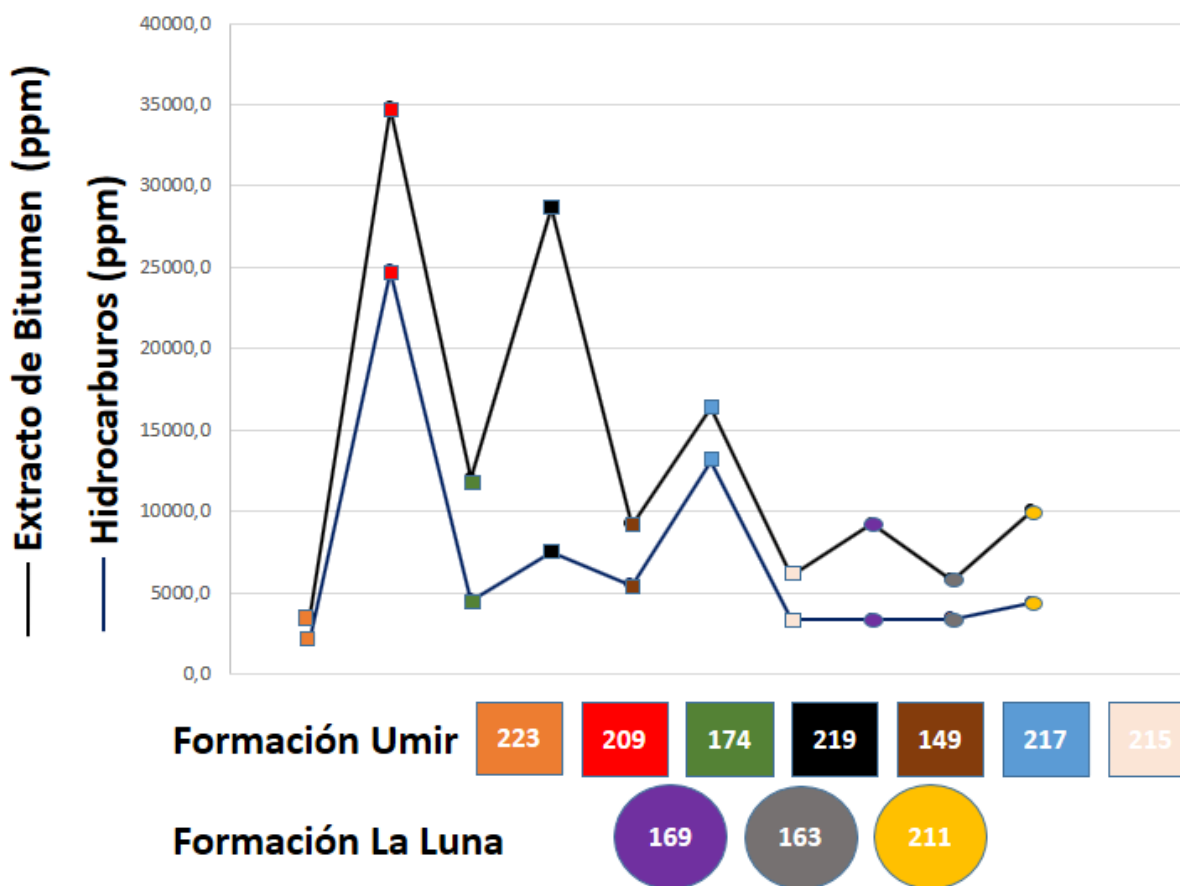


Figura 74. Extracto de bitumen e hidrocarburos de la Formación Umir y La Luna

La muestra 219 a pesar que tiene alto contenido de bitumen, presenta poca cantidad de hidrocarburos, similarmente, pero en menor proporción esta la muestra 169.

En general el porcentaje de hidrocarburos del Fm. La Luna es inferior al del Fm. Umir

A partir de la figura 74, respecto al extracto de bitumen se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Las muestras con mayor contenido de bitumen corresponden a la 209 (carbón Formación Umir intermedia superior), y a la 219 (carbón Formación Umir intermedia).
- Las muestras con un contenido intermedio de bitumen corresponden a la 174 (carbón Formación Umir intermedia) y a 217 (carbón Formación Umir inferior), seguidas de las siguientes muestras que presentan contenidos similares de bitumen: 149 (carbón Formación Umir intermedia), 169 (caliza carbonosa Formación La Luna superior) y 211 (caliza carbonosa Formación La Luna inferior).
- La muestra 223 (lutita carbonosa Formación Umir superior) presenta el contenido más bajo de bitumen. Mientras que las muestras 215 (lutita carbonosa Formación Umir inferior) y 163 (arenisca Formación La Luna superior) poseen contenidos similares de bitumen y un poco más altos que la muestra 223.

De acuerdo con la figura 74, respecto al contenido de hidrocarburos se pueden hacer las siguientes observaciones:

- La muestra con mayor contenido de hidrocarburos es la 209
- La muestra con menor contenido de hidrocarburos es la 223
- Las muestras 215, 169, 163 y 211 poseen contenidos de hidrocarburos similares
- Las muestras 174, 219 y 149 poseen contenidos de hidrocarburos similares
- La muestra 217 después de la 209 es la que tiene mayor contenido de hidrocarburos

Analizando la figura 74 en función del porcentaje de hidrocarburos se hacen las siguientes observaciones:

- Las muestras que tiene mayor porcentaje de hidrocarburos son la 209 y 217
- La muestra que tiene menor porcentaje de hidrocarburos es la 223 y la 219, a pesar de ser la segunda con más extracto de bitumen, esto mismo sucede para la muestra 174 y 169
- Las muestras 211 y 163 poseen un porcentaje más bajo de hidrocarburos que las muestras 174 y 219

- La muestra 169 tiene un porcentaje cercano a la 174 pero menor que la 219

Las anteriores observaciones dejan en evidencia que un mayor extracto de bitumen no sugiere un mayor contenido de hidrocarburos, ya que el contenido de hidrocarburos también se encuentra relacionado con la calidad y madurez de la materia orgánica. Además, las calizas carbonosas y la arenisca de la Formación La Luna, presentan contenidos de bitumen e hidrocarburos similares a algunos carbones y lutitas carbonosas de la Formación Umir.

6.5.4 Biomarcadores

En la siguiente tabla, se muestran algunos biomarcadores que fueron utilizados para correlacionar la información de los análisis geoquímicos con los análisis de palinofacies, sin embargo, los biomarcadores tienen una variedad de aplicaciones en la exploración petrolera.

Tabla 65. Biomarcadores y su significado

Parámetro	Valores	Significado
Pristano/Fitano	<1	Ambiente Marino
	1 - 2	Formaciones Carbonáticas, rica en materia orgánica
	>3	Ambiente lacustre, fluvial y deltaico
n-Alcanos C22-C36	Alta concentración	Alta entrada de plantas a la roca origen
n-Alcanos C16-C18	Alta concentración	Alta entrada de algas a la roca origen
n-Alcanos	Eliminación de n- alcanos	Biodegradación
Índice de preferencia al carbono (CPI)	>1	Alto aporte de materia orgánica Terrestre
	<1	Aporte de material orgánica Marina
	<<< 1 o >>>1	Materia Orgánica inmadura
H29/H30		Se utiliza para realizar correlaciones crudo – crudo , crudo -roca

Fuente: Creado a partir de («Laboratory Services Weatherford Labs, Weatherford International»; McKirdy, 1979; Munté, 2016)

De acuerdo con los biomarcadores de la tabla 65, se obtienen las siguientes figuras.

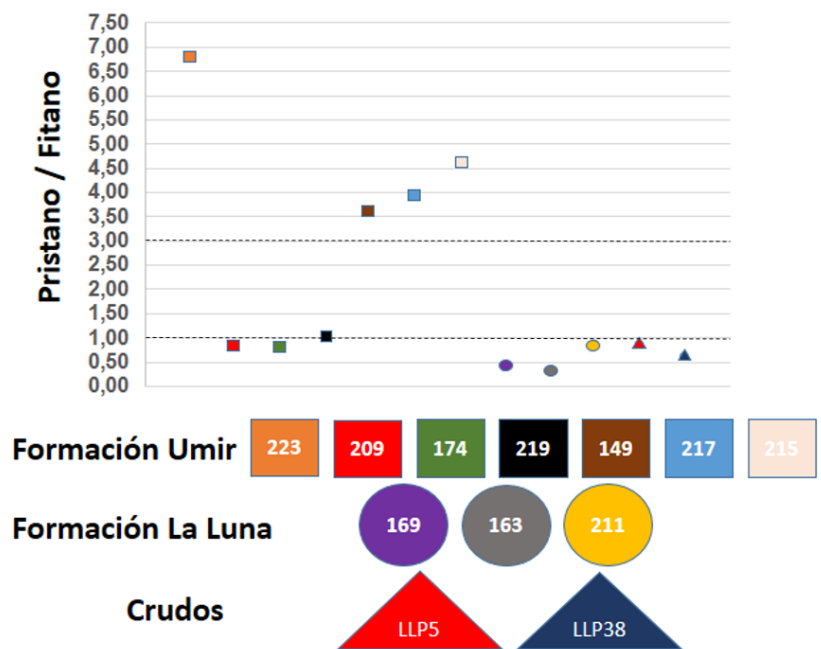


Figura 75. Relación Pristano/Fitano

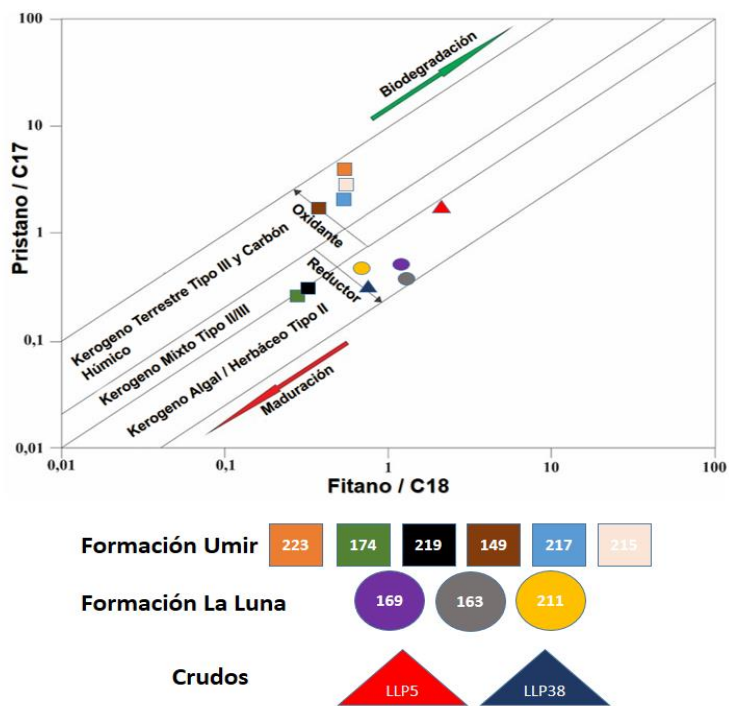


Figura 76. Relación Pristano/C17 vs Pristano/C18

De acuerdo con las figuras 75 y 76, la materia orgánica de la Formación La Luna, tres muestras de la Formación Umir (209, 174 y 219) y los crudos provienen de ambientes reductores, de rocas de origen marino. Mientras que la materia orgánica de la Formación Umir de las muestras 223, 149, 215 y 217 provienen de ambientes más oxidantes, de rocas de origen terrestre.

Las figuras anteriores también exponen información acerca del tipo de kerógeno de cada muestra. De acuerdo con estos parámetros geoquímicos la materia orgánica de las muestras 223, 149, 215 y 217 corresponden a un kerógeno tipo III. Mientras la materia orgánica de las muestras 174 y 219 corresponden en mayor medida a un kerógeno mixto tipo II/III. Finalmente, las muestras de la Formación La Luna y los crudos corresponden a un Kerógeno Tipo II.

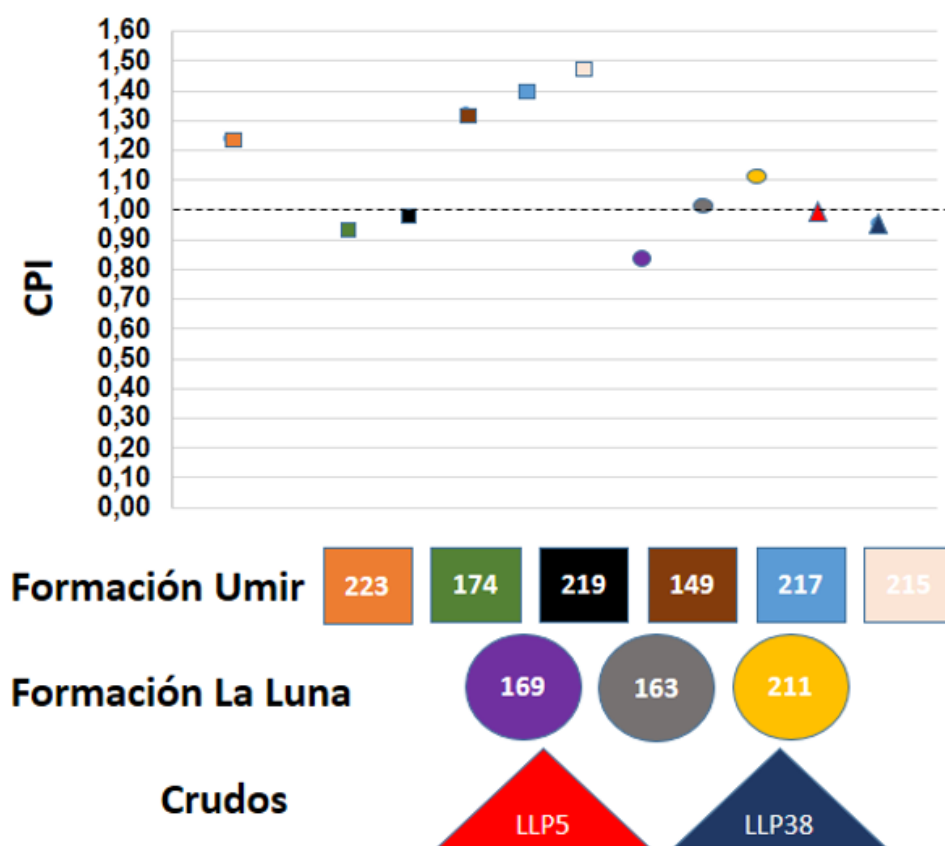


Figura 77. Índice de preferencia al Carbono (CPI)

El CPI es un parámetro que compara los n- alcanos de número de carbono par con los impar y de acuerdo con este parámetro las muestras 223, 149, 217 y 215 tienen un alto aporte de materia orgánica terrestre. Mientras los crudos del campo Llanito, dos muestras de la Formación La Luna, 163 y 169 y las muestras 174 y 219 de la Formación Umir, tendrían un mayor aporte de materia orgánica marina.

El CPI también se usa para contrastar el estado de madurez entre las muestras, pero no para indicar en qué etapa de madurez se encuentran, ya que este índice varía dependiendo del tipo de materia orgánica presente y del grado de madurez en la que esta se encuentra. Este índice sugiere, pero no prueba que valores lejanos por encima o por debajo de 1 corresponde a materia orgánica inmadura y que valores cercanos a 1 corresponden a materia orgánica madura. De acuerdo con la anterior información las muestras 174 y 219 deben tener un grado de madurez similar. Mientras que para las demás muestras de La Formación Umir este índice sugiere que el grado de madurez de estas muestras no debe variar de forma significativa. Finalmente, el CPI indica que las muestras de la Formación La Luna en especial la 211 y la 163 deben tener un grado de madurez cercano.

Con el fin de corroborar la anterior información es importante traer de nuevo la madurez térmica de la materia orgánica en función de la reflectancia de la vitrinita, ver figura 78.

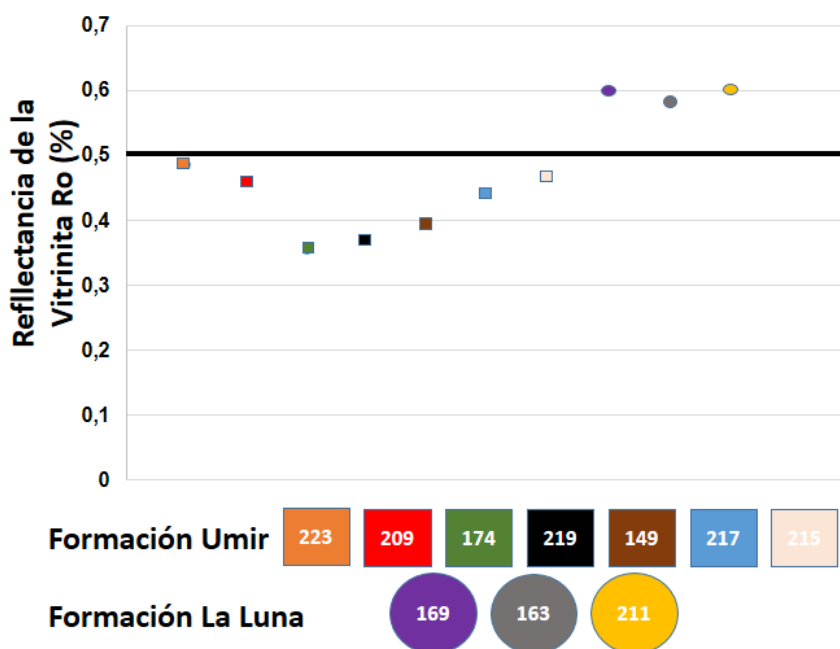


Figura 78. Reflectancia de la Vitrinita

Corroborando la información se puede observar que la reflectancia de la vitrinita para las muestras 174 y 219 es muy similar como lo predijo el CPI, y que la reflectancia de la vitrinita no varía de forma significativa entre las muestras 223, 217 y 215, y entre las muestras 169, 163 y 169. Finalmente se observa que la muestra 149 difiere un poco en grado de madurez con respecto a las muestras 223, 217 y 215, pero sin embargo según el CPI su grado de madurez se encuentra entre los valores de las muestras 174 y 219 y la muestras 223, 217 y 215, como se ve en la reflectancia de la vitrinita. Es importante aclarar que la reflectancia de la vitrinita de rocas fuentes de petróleo, pueden dar valores inferiores a los reales por la presencia de hidrocarburos en la muestra que altera las medidas.

Relacionando el CPI y la relación Pristano/Fitano se obtiene la siguiente figura.

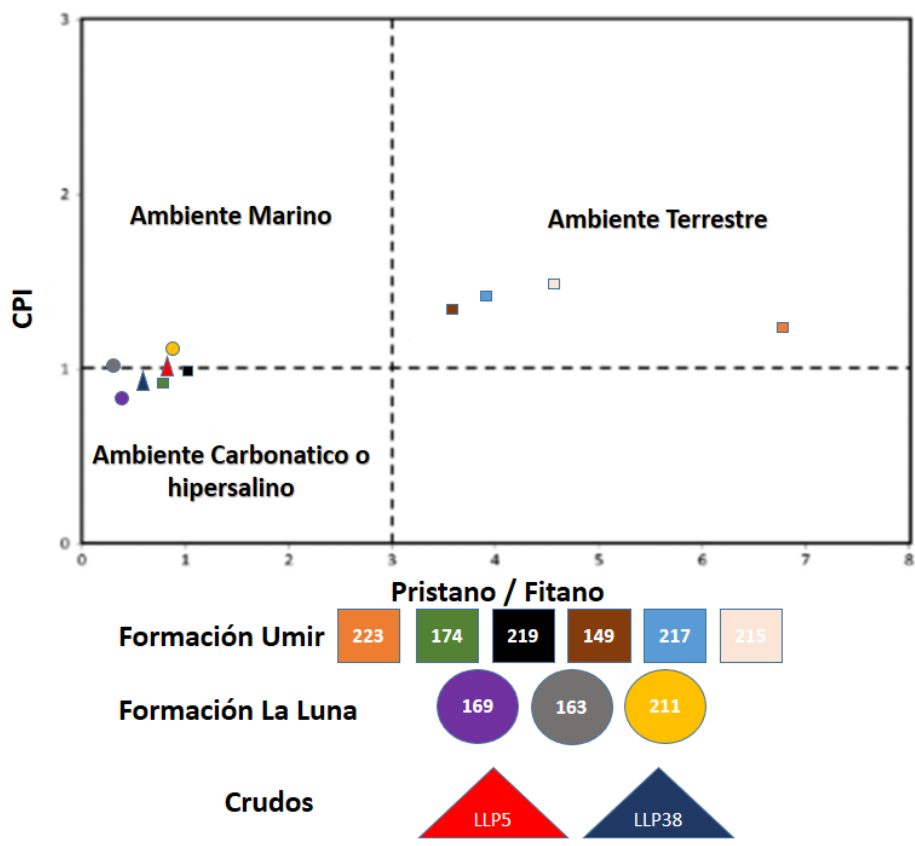


Figura 79. CPI vs Pristano/Fitano

De acuerdo con la anterior grafica se corrobora la información aportada por cada parámetro de forma individual, ya que la muestras 223, 217, 215 y 149 de la Formación Umir pertenecen a un ambiente terrestre mientras las demás muestras de la Formación Umir, La luna y los crudos pertenecen a un ambiente marino o posiblemente también a un ambiente carbonatico.

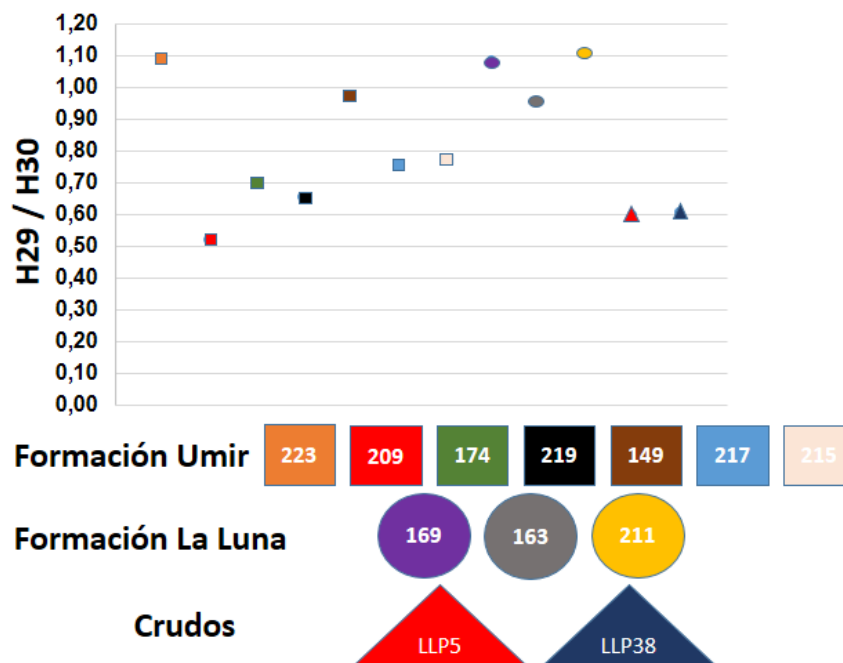


Figura 80. H29 / H30

De la figura se puede observar que los crudos del Campo Llanito y las muestras 209, 174 y 219 de la Formación Umir presentan relaciones H29/H30, similares, mientras que las muestras de la Formación La Luna son muy diferentes.

Finalmente evaluando la concentración de n-alcanos, se pueden realizar las siguientes observaciones:

- Las muestras 223, 149, 217 y 215 que hacen parte de la Formación Umir, presentan alta concentración de n-alcanos C22-C32 lo que indica alto aporte de plantas a la roca de origen continental.
- Las muestras 174 y 219 de la Formación Umir, presentan alta concentración de n-alcanos C16-C18 lo que indica alto aporte de algas a la roca origen.
- Las muestras 169, 163 y 211 de la Formación La Luna presentan alta concentración de n-alcanos C16-C18 lo que indica alto aporte de algas de origen marino a la roca.
- La muestra 209, presenta eliminación de los n-alcanos, esto sugiere degradación del crudo por actividad bacteria, debido a esto, parámetros como el CPI no se pudieron calcular.

6.6 Correlación de parámetros

6.6.1 Correlación de parámetros geoquímicos con el análisis de palinofacies

En la tabla 66 se evalúan las correlaciones entre la información que aporta el análisis de palinofacies y los análisis geoquímicos.

Tabla 66. Correlación Análisis de palinofacies y análisis geoquímicos

Muestra, Formación y tipo de roca	Información	Análisis de Palinofacies	Parámetros Geoquímicos	Correlaciona
223 Umir superior	Tipo de Kerógeno	II/III	III	SI
	Ambiente depositación	Deltaico	Deltaico	SI
209 Umir medio superior	Tipo de Kerógeno	II/III	II	SI
	Ambiente depositación	Deltaico - Marino	Influencia Marina	SI
174 Umir medio	Tipo de Kerógeno	II/III	II/III	SI
	Ambiente depositación	Deltaico - Marino	Influencia Marina	SI
219 Umir medio	Tipo de Kerógeno	II/III	II/III	SI
	Ambiente depositación	Deltaico - Marino	Influencia Marina	SI
149 Umir medio inferior	Tipo de Kerógeno	II/III	III	SI
	Ambiente depositación	Deltaico	Deltaico	SI
217 Umir inferior	Tipo de Kerógeno	II/III	III	SI
	Ambiente depositación	Deltaico	Deltaico	SI
215 Umir inferior	Tipo de Kerógeno	II/III	III	SI
	Ambiente depositación	Deltaico	Deltaico	SI
169 La Luna superior	Tipo de Kerógeno	II/III	II	SI
	Ambiente depositación	Marino	Marino	SI
163 La Luna superior	Tipo de Kerógeno	II/III	II	SI
	Ambiente depositación	Marino	Marino	SI
211 La Luna inferior	Tipo de Kerógeno	II/III	II	SI
	Ambiente depositación	Marino	Marino	SI

Como se puede observar en la tabla, las muestras 209, 174 y 219, se trata de carbones que tienen influencia marina, pero que no se formaron estrictamente en ambientes marinos. Y en cuanto a la Formación La Luna, hay que tener en cuenta que cuando se hace el concentrado de materia orgánica, se da una mejor separación de los componentes carbonosos que los de origen marino, por lo cual, el resultado de palinofacies no se podría interpretar sin tener en cuenta este inconveniente, y aclarar que los fragmentos de carbón que aparecen son materiales alóctonos, y los autóctonos son los restos de organismos marinos los cuales aparecen. Y por lo tanto habría que tener en cuenta el análisis de la muestra total en donde también se tienen las evidencias de los organismos de origen marino.

En la tabla 67 se encuentra el grado de madurez aportado por la reflectancia de la vitrinita, los análisis próximos y los análisis de cromatografía líquida.

Tabla 67. Grado de madurez de acuerdo con la reflectancia de la vitrinita, análisis próximos y la cromatografía líquida

Muestra	Información	Análisis próximos	Reflectancia de la Vitrinita	Cromatografía líquida
223	Madurez Térmica	Sub-bit. C	Ventana maduración	Maduro
209	Madurez Térmica	B. A. V. A	Ventana Maduración	Maduro
174	Madurez Térmica	B. A. V. B	Inmaduro	Inmaduro
219	Madurez Térmica	B. A. V. B	Inmaduro	Inmaduro
149	Madurez Térmica	B. A. V. A	inmaduro (cerca a ventana de maduración)	Ventana de maduración
217	Madurez Térmica	B. A. V. A	ventana de maduración	Maduro
215	Madurez Térmica	B. A. V. C	ventana de maduración	Maduro
169	Madurez Térmica		maduro	Inmaduro
163	Madurez Térmica		maduro	Maduro
211	Madurez Térmica		maduro	Inmaduro

Como se puede ver en los resultados de madurez de la tabla, no existe una correlación directa entre los resultados de reflectancia de la vitrinita, y los resultados de cromatografía líquida, lo que no genera una total confiabilidad en los resultados del grado madurez térmica aportados por estos parámetros. Por otro lado, el grado de madurez a partir de los análisis próximos es coherente con los análisis petrográficos y de palinofacies y, por lo tanto, para el caso de la madurez de la materia orgánica, se recomienda tener en cuenta los análisis próximos. Lo anterior se justifica porque en petrografía es común ver exsudatinitas, vitrinitas impregnadas de aceite, secretinitas y el color de fluorescencia característico del grado de maduración.

También se pueden utilizar las columnas estratigráficas, ver Figuras 81 y 82 para complementar la información asociada a la madurez térmica de las muestras. Aquí se puede observar la posición estratigráfica de cada una de las muestras y su posible efecto tectónico, el cual se evidenció en los afloramientos que se vieron en el campo donde se tomaron las muestras. Igualmente, a partir de los análisis próximos del Fm Umir, se nota que todas las muestras son maduras excepto la 223; esto también se corroboró con el color de fluorescencia.

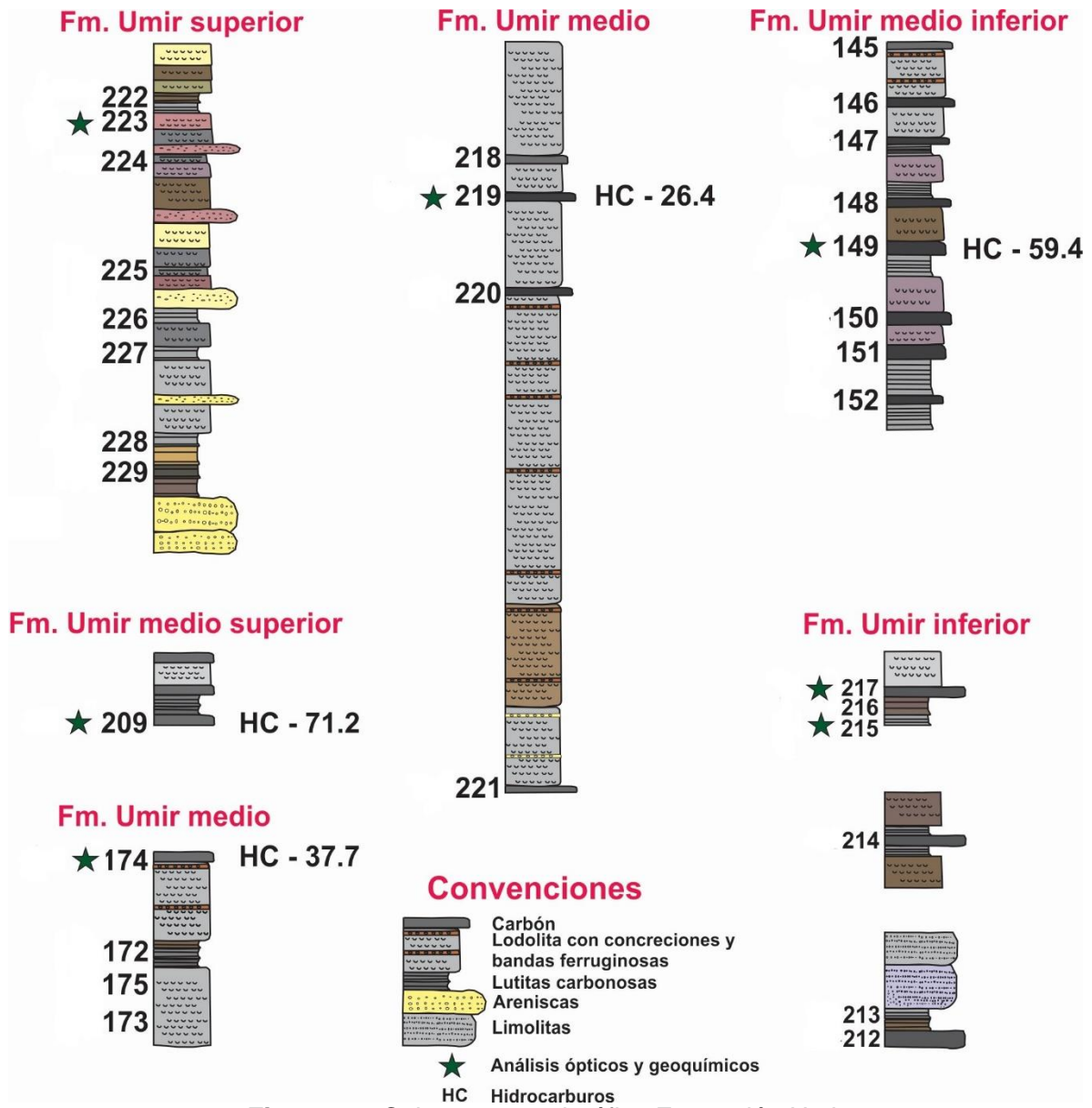


Figura 81. Columna estratigráfica Formación Umir

Fm. La Luna superior e inferior

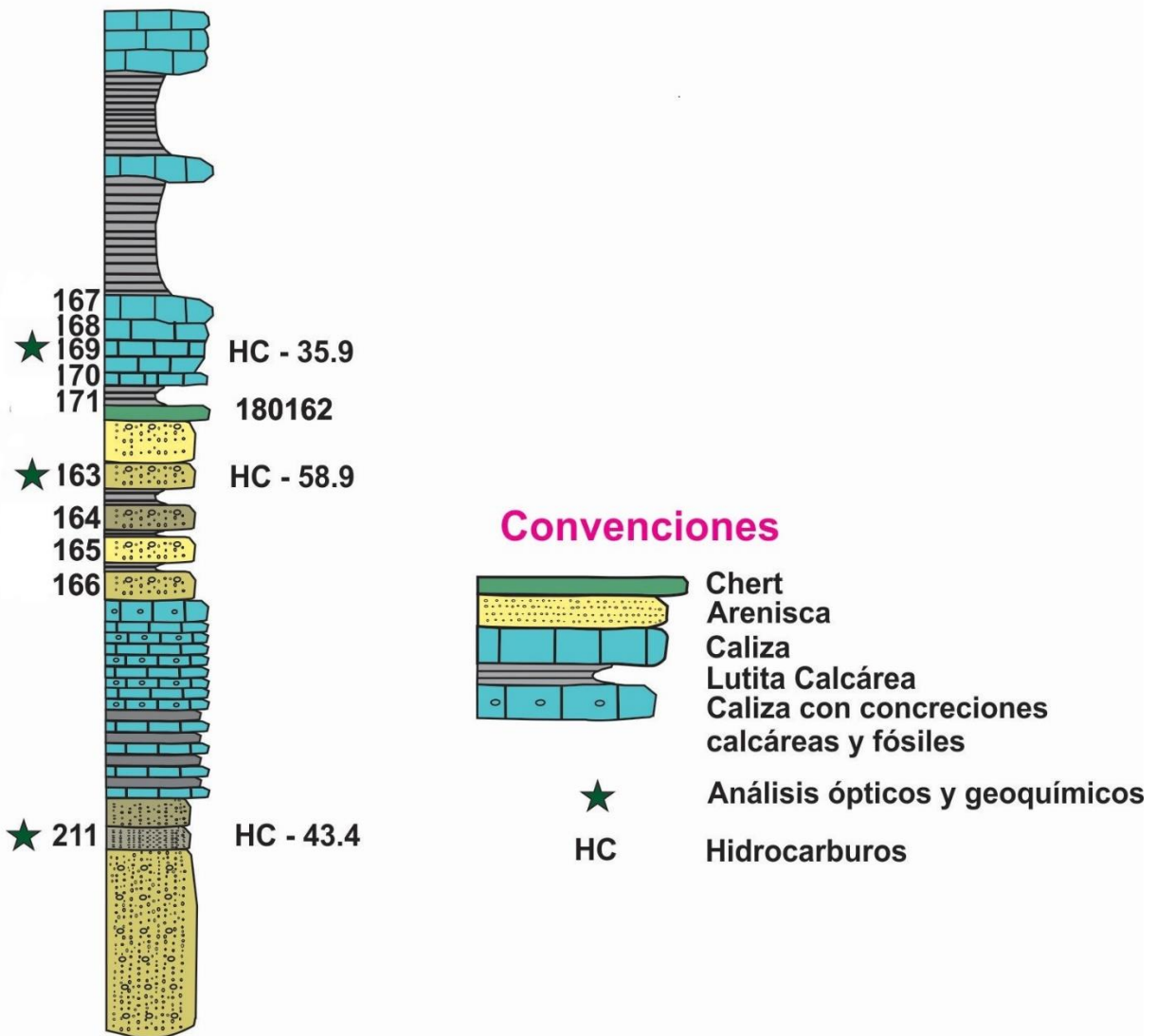


Figura 82. Columna estratigráfica Formación La Luna

Para el caso del Fm La Luna, la cual se encuentra debajo del Fm Umir y de acuerdo al grado de transformación que tiene la roca, pues en muchos casos los foraminíferos están totalmente reemplazados por pirita, esto indica que la materia orgánica de esta Formación está madura y, por lo tanto, para la interpretación de los resultados de los análisis geoquímicos hay que tener cuidado, pues la materia orgánica de origen marino como la de esta Formación, se transforma más rápido en hidrocarburos.

6.6.2 Correlación de parámetros geoquímicos, petrográficos, y de palinofacies

Se realizó una matriz de correlación a partir de los siguientes análisis: próximos, petrográficos, de palinofacies, de cromatografía, de biomarcadores y de carbono orgánico total. La tabla 68 muestra las correlaciones más relevantes encontradas, sin embargo, existen otras correlaciones significativas que se pueden ver en detalle en el Anexo C, al igual que las gráficas de las correlaciones aquí expuestas.

Tabla 68. Correlación de parámetros geoquímicos, petrográficos, y de palinofacies

Parámetro	Parámetro	R ²	Parámetro	Parámetro	R ²
Reflectancia de la Vitrinita	Carbono Orgánico Total (%)	-0,87	Carbono Orgánico Total (%)	Cenizas	-0,99
	Poder Calorífico (cal/g)	-0,91		Poder Calorífico (cal/g)	0,94
	Materia Volátil	- 0,76		Materia Volátil	0,95
	Liptinita Palinofacies (%)	-0,83		Cutículas (%)	-0,81
Hidrocarburos (ppm)	Fragmento de Animales (%)	1	Ts/Tm	CPI	-0,8
	Extracto de Bitumen (ppm)	0,8		Extracto de Bitumen (ppm)	0,83
Cutículas (%)	Azufre	0,82	Esporas (%)	H29/H30	-0,88
	Materia Volátil (Lac)	0,88		Extracto de Bitumen (ppm)	0,81
Inertinita Palinofacies (%)	Pristano / Fitano	-0,85	Poder Calorífico (cal/g)	Liptinita Palinofacies (%)	0,87
	Inertinita Petrografía (%)	0,90		Cenizas (%)	-0,93
Pristano /Fitano	CPI	0,80	Aromáticos (%)	Vitrinita Petrografía (%)	-0,87
	TR24/TR23	0,81		Inertinita Petrografía (%)	0,85
CPI	Tr24/Tr23	0,81	Vitrinita Petrografía (%)	Tric/H30	-0,90

De acuerdo con la tabla anterior se pueden realizar las siguientes observaciones:

- A medida que aumenta el poder calorífico, aumenta el porcentaje de carbono orgánico total.
- A medida que disminuye el contenido de cenizas y cutículas, aumenta el porcentaje de carbono orgánico total.

- A medida que disminuye el contenido de carbono orgánico total, el poder calorífico y el porcentaje de liptinitas identificadas en el análisis de palinofacies, aumenta la reflectancia de la vitrinita.
- El aumento de fragmentos de animales identificados en el análisis de palinofacies y el aumento del extracto de bitumen, aumentan el contenido de hidrocarburos.
- La disminución del CPI y el aumento del extracto de bitumen, sugieren un incremento del parámetro Ts/Tm.
- A medida que aumenta el contenido de azufre y de materiales volátiles, aumenta el contenido de cutículas.
- A medida que disminuye el parámetro H29/H30 e incrementa el extracto de bitumen, aumenta el contenido de esporas.
- La disminución de la relación Pristano/Fitano y el incremento de las inertinitas identificadas en palinofacies, sugieren un incremento del contenido de inertinitas identificadas en el análisis de palinofacies.
- A medida que aumenta el contenido de liptinitas identificadas en palinofacies y disminuye el contenido de cenizas, aumenta el poder calorífico.
- El aumento del CPI y de la relación TR24/TR23, sugieren un aumento en la relación Pristano/Fitano.
- La disminución de las vitrinitas y el aumento de inertinitas identificadas en petrografía, sugieren un incremento en el contenido de hidrocarburos aromáticos.
- A medida que aumenta el parámetro TR24/TR23 aumenta el CPI.
- A medida que aumenta el parámetro Tric/H30 aumenta el contenido de vitrinitas identificadas en petrografía.

De manera general los análisis próximos, petrográficos y de palinofacies pueden ayudar a determinar, el incremento o disminución de algunos parámetros obtenidos a partir de la cromatografía líquida y los biomarcadores. Y a si mismo determinar la tendencia del contenido de carbono orgánico total presente. Sin embargo, aunque se identifican coeficientes de correlación con muy buen ajuste, esta información no es totalmente confiable, ya que provienen de los resultados de 10 muestras.

6.7 Potencial de generación de hidrocarburos

El potencial de generación de hidrocarburos a partir de las rocas, se evalúa principalmente a partir de tres parámetros:

- Cantidad de materia orgánica: se determina a través del parámetro de carbono orgánico total, con el cual se determina de forma cuantitativa la riqueza de materia orgánica, según Blandón (2007), para generar cantidades comerciales de hidrocarburos, la cantidad de carbono orgánico total debe ser mayor al 10%.

- Calidad de la materia orgánica: Este parámetro permite identificar en qué estado se encuentra la materia orgánica presente, y si esta podría generar o no hidrocarburos.
- Madurez térmica: De acuerdo con la madurez térmica se puede inferir si una roca tiene la capacidad o no de generar hidrocarburos. La materia orgánica inmadura no tiene capacidad de generar hidrocarburos. Para este parámetro, es importante, no solo la cantidad de materia orgánica, sino también la calidad de dicha materia orgánica, pues la temperatura que se requiere para transformar un kerógeno tipo I es diferente a la temperatura que se necesita para un kerógeno tipo III.

Es importante recalcar que para que una roca sea potencial generadora de hidrocarburos debe cumplir estos 3 parámetros. A continuación, se muestra la evaluación para cada muestra estudiada. En la Tabla 69, se evalúa el potencial de generación de cada muestra.

Tabla 69. Potencial de generación de hidrocarburos

Muestra	Carbono Orgánico total (%)	Tipo de Kerógeno	Hidrocarburos (ppm)	Grado de Madurez	Tiene potencial para generar hidrocarburos
223	14,80	III/II	2109	Inmaduro	NO
209	69,81	III/II	24742	Maduro	SI
174	52,25	III/II	4515	Maduro	SI
219	63,38	III/II	7516	Maduro	SI
149	66,09	III/II	5454	Maduro	SI
217	58,09	III/II	13093	Maduro	SI
215	30,20	III/II	3349	Maduro	SI
169	2,86	II/I	3313	maduro	NO
163	1,72	II/I	3401	maduro	NO
211	4,34	II/I	4348	maduro	NO

De acuerdo con la anterior tabla, todas las muestras de la Formación Umir tienen la capacidad de generar hidrocarburos, excepto la 223, es importante saber que estas muestras fueron recolectadas en afloramientos, esto quiere decir, que, si se realizan perforaciones, es más probable encontrar rocas con materia orgánica más madura, lo que beneficia el potencial de generación de hidrocarburos. Para el caso de la Formación La Luna, como se había mencionado antes, muy posiblemente lo que se tiene es el residuo de la generación de hidrocarburos.

Con base en los resultados de los análisis petrográficos y de palinofacies, se puede confirmar el kerógeno III/II para el Fm Umir y II/I para la Fm. La Luna.

Para determinar qué tipo de hidrocarburos podrían generar las muestras, se realizan diagramas ternarios a partir del análisis de palinofacies y petrográficos propuestos por Tissot y Welte (1984) ver las figuras 83 y 84.

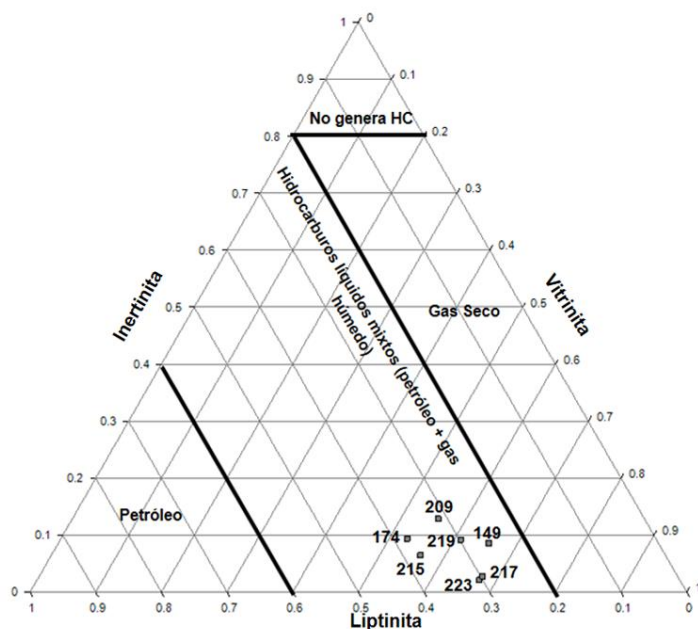


Figura 83. Hidrocarburos generados a partir de los componentes vitriniticos, liptiniticos, e inertiniticos partir del análisis de palinofacies

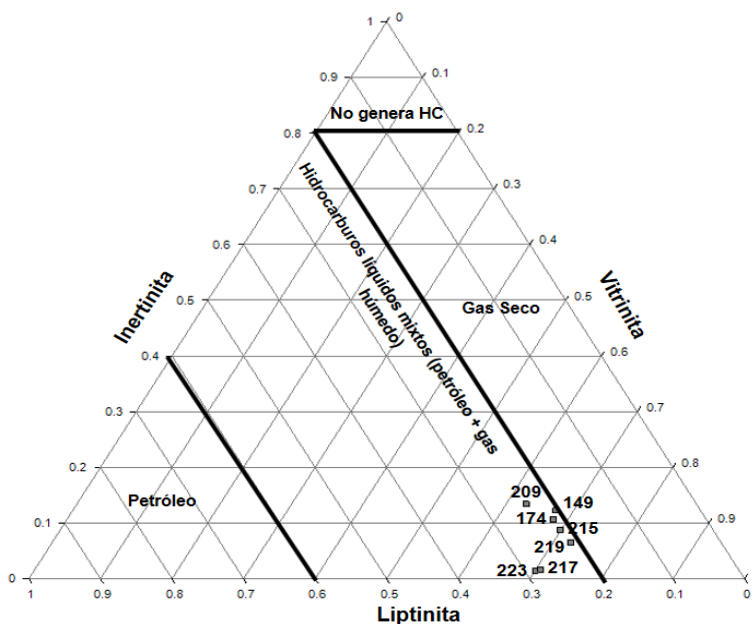


Figura 84. Hidrocarburos generados a partir de los componentes vitriniticos, liptiniticos, e inertiniticos partir del análisis petrográfico

De acuerdo con los diagramas ternarios, las muestras de la Formación Umir tienen la capacidad de generar tanto hidrocarburos gaseosos como líquidos.

7 Conclusiones y Recomendaciones

7.1 Conclusiones

- De manera general la temperatura de tratamiento es el factor que tiene más impacto sobre la disminución del tiempo de preparación de las muestras. Mientras el factor tamaño de partícula y concentración de amoníaco, tienen un efecto similar y significativo sobre el tiempo de preparación. El tratamiento con un tamaño de partícula de 250 μm , una temperatura de 40°C, y una concentración de amoníaco del 15%, resultó ser un factor común en todas las mezclas, respecto a un tiempo corto de preparación y una buena conservación de la materia orgánica.
- El contenido de carbono orgánico total tiene una fuerte correlación con el tiempo de preparación de las muestras con un R^2 de 0,95, lo que indica que a medida que aumenta el porcentaje de carbono orgánico total aumenta el tiempo de preparación de las muestras.
- De acuerdo con el análisis petrográfico y de palinofacies las muestras de la Formación Umir, presentan un kerogeno tipo III, con una influencia importante de un kerógeno tipo II. Y la relación proximal – distal, sugiere que la entrada de sedimentos terrígenos sucedió de forma proximal, por lo tanto, la materia orgánica de las muestras de la Formación Umir, se pudieron haber depositado en un ambiente de manglar o en un ambiente deltaico.
- Los carbones 174, 149 y 217 pertenecientes a la Formación Umir Medio e inferior respectivamente presentaron ocurrencias de microplancton marino, dichas ocurrencias sugieren que el ambiente de depositación de la materia orgánica de estas muestras puede ser fluvial, lagunar o deltaico
- De acuerdo con el análisis petrográfico y de palinofacies las muestras de la Formación La Luna, presentan un kerogeno tipo II, y la materia orgánica identificada es de origen marino.
- En todas las muestras, los contenidos de macérales liptiniticos vistos en petrografía son menores que los componentes liptiniticos observados en palinofacies, muy posiblemente porque en petrografía estarían íntimamente mezclados con otros componentes de tal manera que es difícil identificarlos, razón por la cual es fundamental complementar el estudio petrográfico con palinofacies para reconocer de una manera eficiente todos los componentes de la materia orgánica.

- No existe una correlación directa entre los resultados de reflectancia de la vitrinita, y los resultados de cromatografía líquida, lo que no genera una total confiabilidad en los resultados del grado madurez térmica aportada por estos parámetros. Por otro lado, el grado de madurez a partir de los análisis próximos es coherente con los análisis petrográficos y de palinofacies y, por lo tanto, para el caso de la madurez de la materia orgánica, se recomienda tener en cuenta los análisis próximos.
- Los biomarcadores indican que la materia orgánica de las muestras 223, 149, 215 y 217 de la Formación Umir corresponden a un kerógeno tipo III. Mientras la materia orgánica de las muestras 174 y 219 de la Formación Umir corresponden en mayor medida a un kerógeno mixto tipo II/III. Finalmente, las muestras de la Formación La Luna y los crudos corresponden a un Kerógeno Tipo II.
- Las muestras 209, 174 y 219, presentan características de compuestos de ambientes marinos a partir del análisis de biomarcadores, pues en este caso se trata de carbones que tienen influencia marina, pero que no se formaron estrictamente en ambientes marinos. Y en cuanto a la Formación La Luna, hay que tener en cuenta que cuando se hace el concentrado de materia orgánica de acuerdo a la metodología modificada por Blandón et al. (2008) se da una mejor separación de los componentes carbonosos que los de origen marino, por lo cual, el resultado de palinofacies no se podría interpretar sin tener en cuenta este inconveniente, y aclarar que los fragmentos de carbón que aparecen son materiales alóctonos, y los autóctonos son los restos de organismos marinos los cuales aparecen en petrografía.
- Todas las muestras de la Formación Umir tienen la capacidad de generar hidrocarburos, excepto la 223. Las muestras estudiadas fueron recolectadas en afloramientos, con la realización de perforaciones, es más probable encontrar rocas con materia orgánica más madura, lo que beneficia el potencial de generación de hidrocarburos. Para el caso de la Formación La Luna, muy posiblemente lo que se tiene es el residuo de la generación de hidrocarburos, por lo tanto, estas muestras desde el punto de vista comercial no tendrían capacidad de generación.
- De acuerdo con los análisis petrográficos, de palinofacies y geoquímicos, las muestras de la Formación Umir tienen la capacidad de generar tanto hidrocarburos gaseosos como líquidos.
- Luego de analizar el comportamiento de la muestra de carbón de la Formación Umir 209 y los crudos del Campo Llanito, se puede afirmar que existe mayor equivalencia entre este carbón y el crudo que con las muestras de la Formación La Luna.

- Aunque los biomarcadores son herramientas poderosas para entender la materia orgánica, no se puede desligar de la información geológica y en especial de la petrografía y los análisis de palinofacies.

7.2 Recomendaciones

- Con el objetivo de tener correlaciones más confiables entre los análisis de palinofacies, los biomarcadores y la cromatografía líquida, se recomienda en futuras investigaciones realizar las correlaciones con una mayor cantidad de muestras estadísticamente distribuidas.
- Para estudios futuros se recomienda realizar perforaciones en la Formación Umir, ya que es probable encontrar muestras más maduras, y esto favorece la generación de hidrocarburos.
- Es importante seguir investigando en el verdadero potencial de generación de la Formación La Luna, ya que con los métodos tradicionales de evaluación geoquímica y petrográfica no es suficiente.

Anexos

ANEXO A. Control fotográfico del experimento (PDF).

ANEXO B. Análisis diseño experimental (PDF).

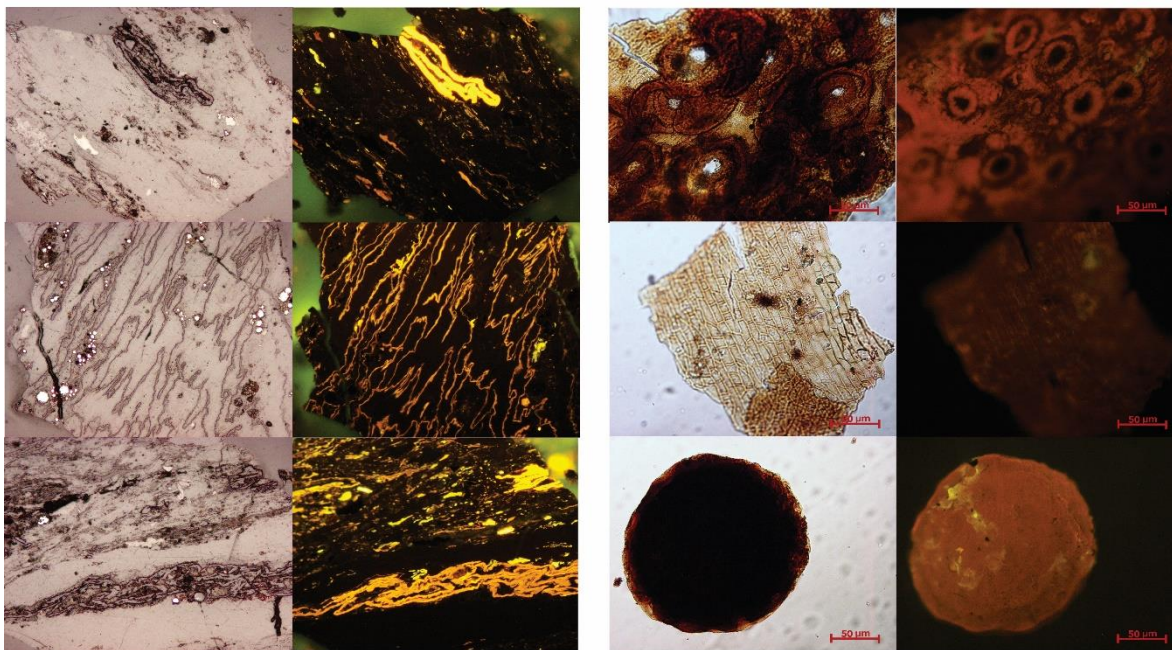
ANEXO C. Matriz y graficas de correlación (Excel).

ANEXO D. Fotografías de palinofacies, de cada tratamiento experimental (PDF).

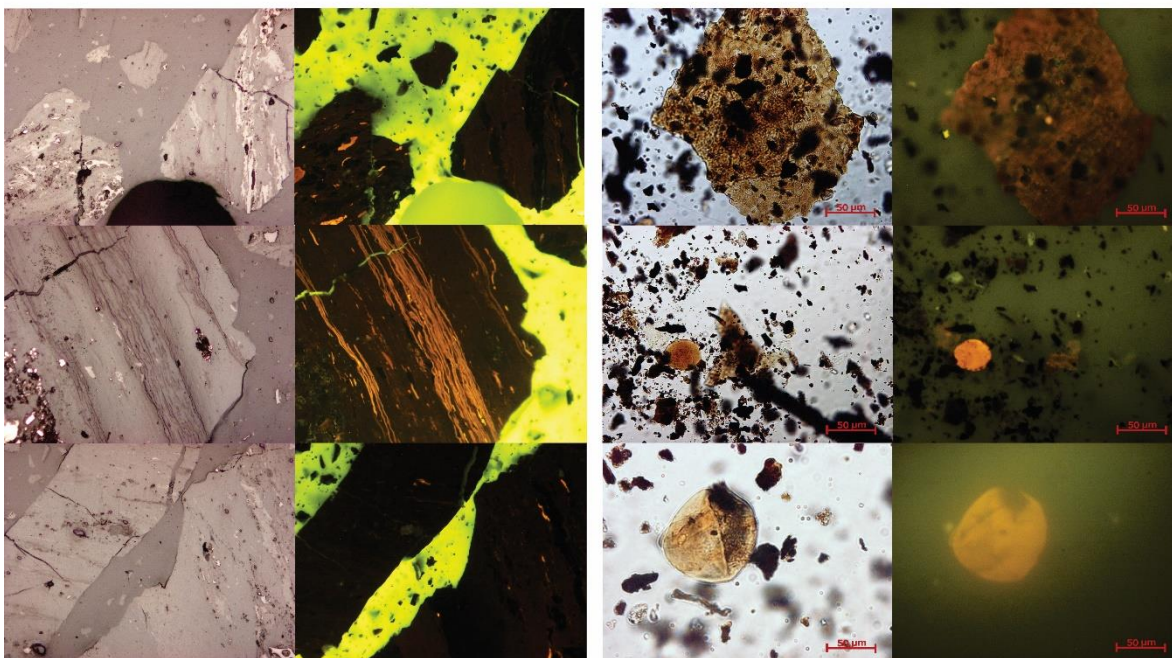
ANEXO E. Fotografías análisis petrográfico y de palinofacies

Fotografías muestras de la Formación Umir.

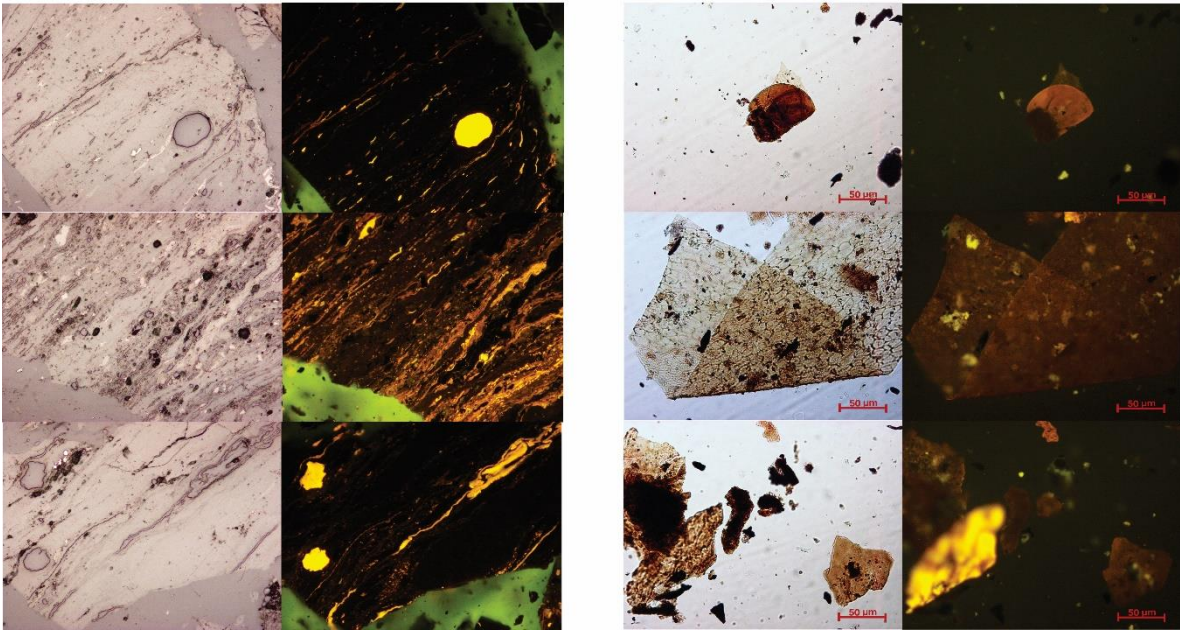
223



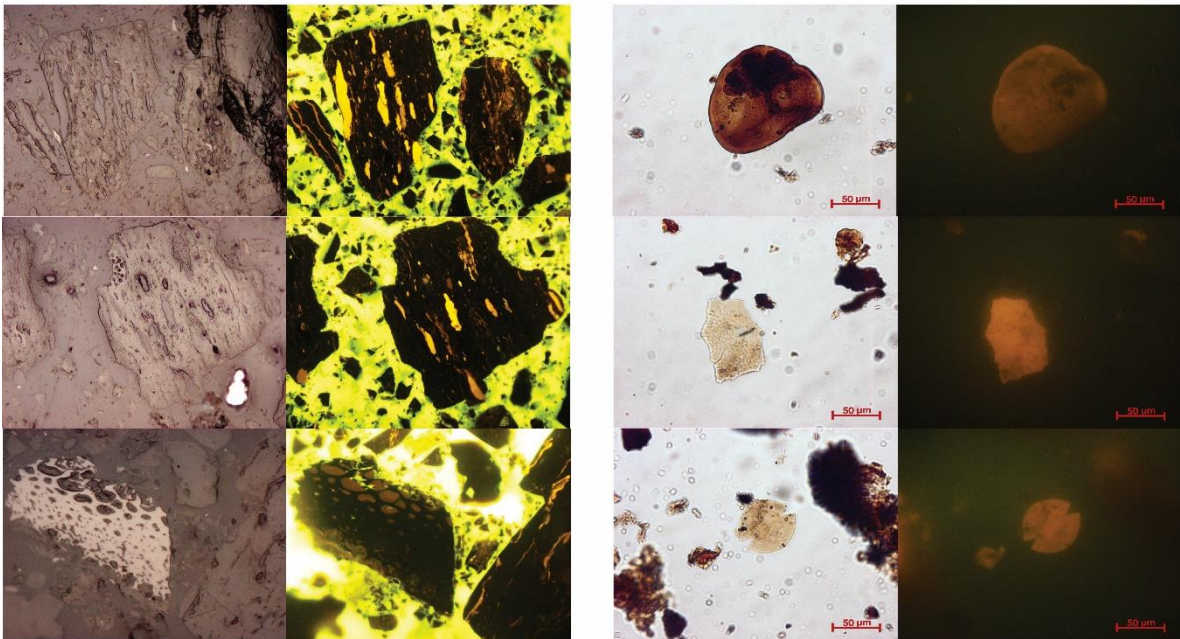
209



174

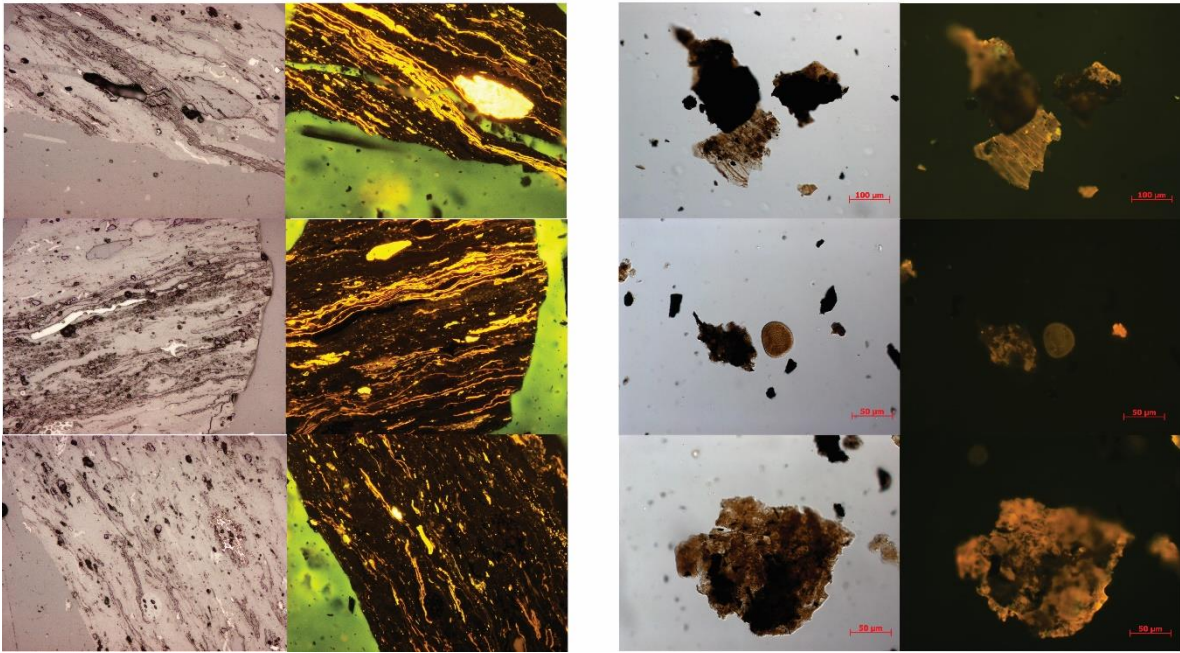


219

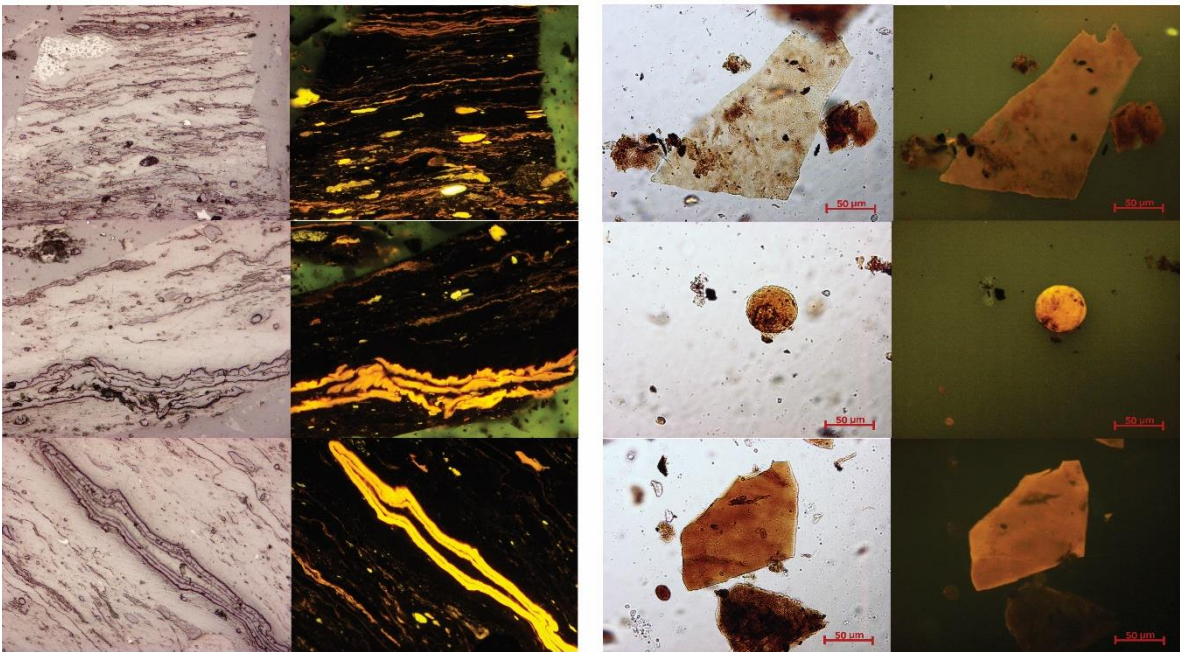


140

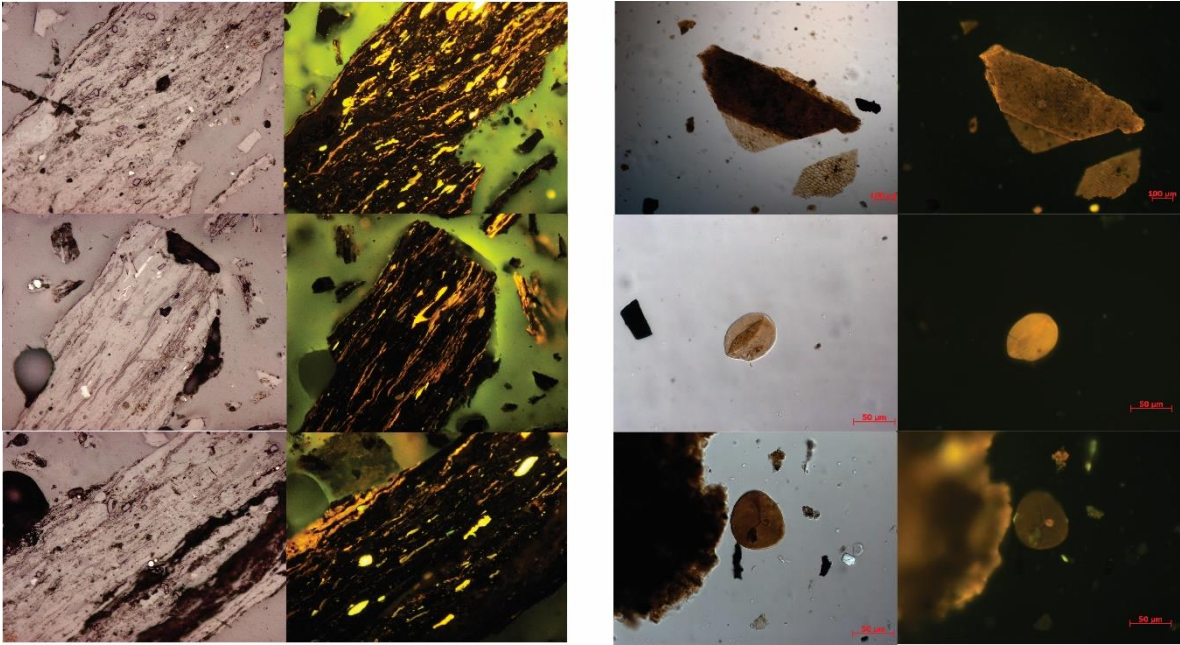
149



217

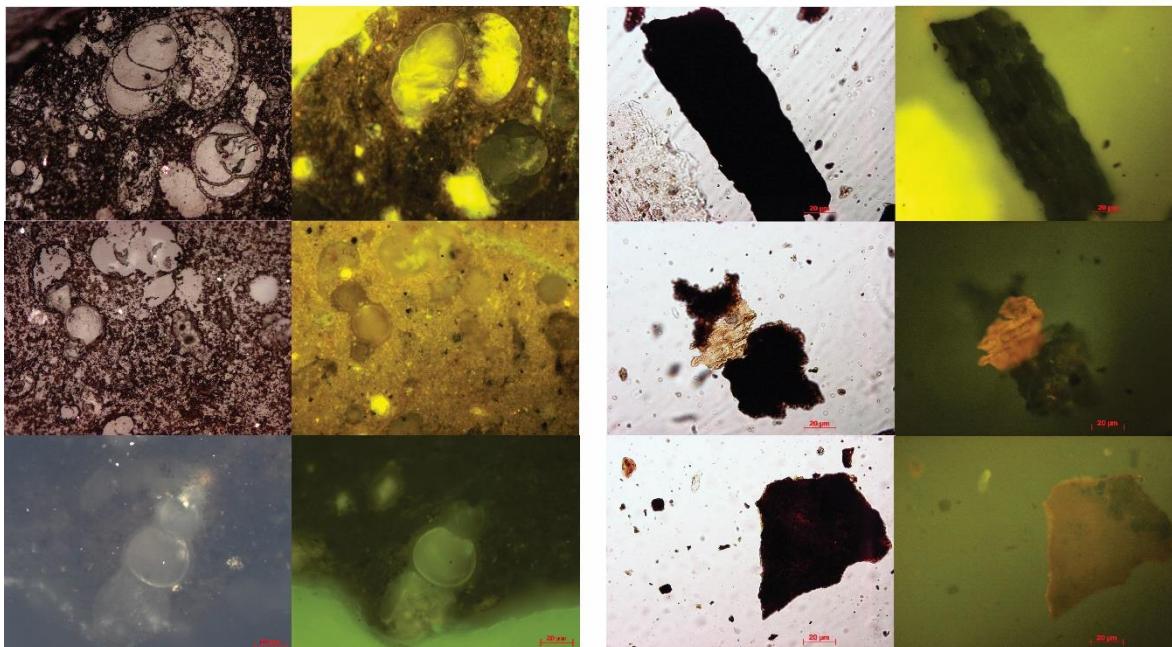


141

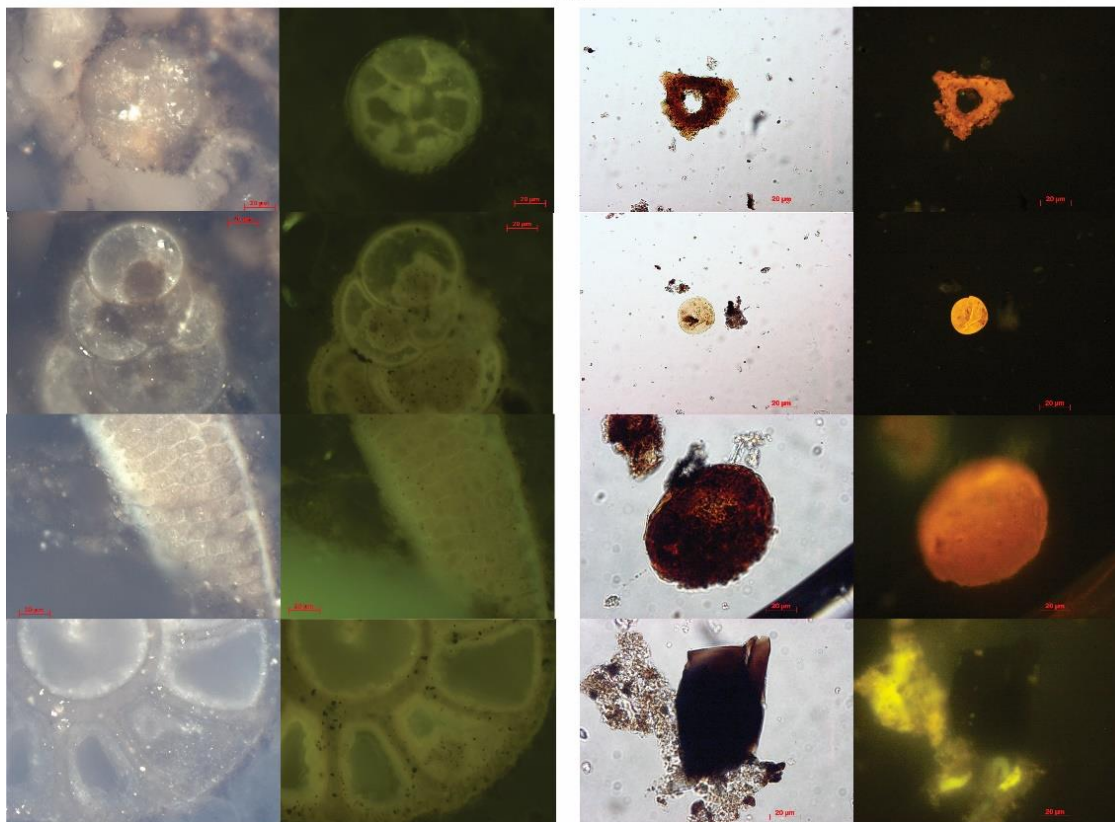


Fotografías muestras de la Formación La Luna

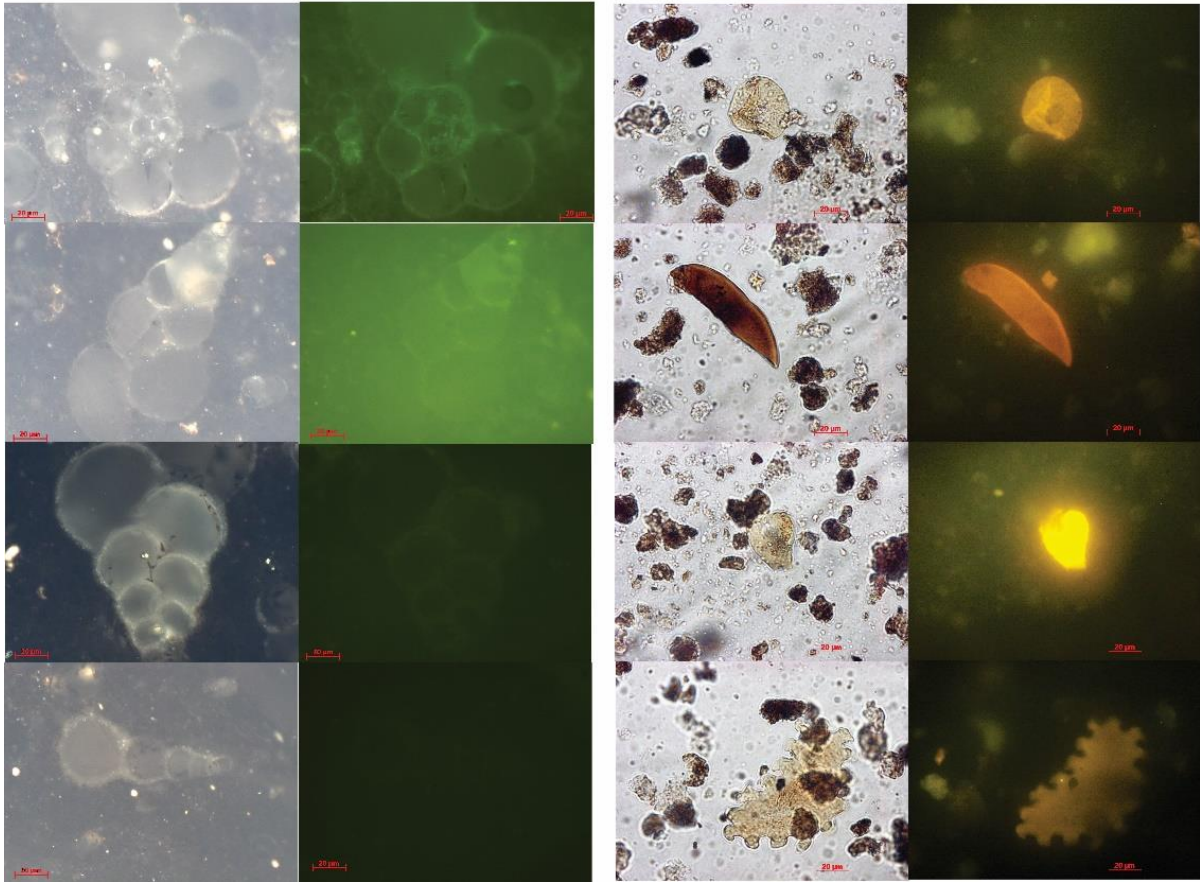
169



163



143



Bibliografía

- ANH. (2012). Cuenca Valle Medio del Magdalena – Integración geológica de las digitalización y análisis de núcleos.
- Agamez, Y., & Ramirez, C. (2001). Interpretación Secuencial y Palinofacies de la Formación Carbonera en el Piedemonte Llanero (p. 122p). Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas.
- Alpern. (1970). Classification pétrographique des constituants organiques fossiles des roches sédimentaires (pp. 1233-1266).
- Báez, P. (2003). Análisis de materia orgánica sedimentaria y palinológico en el límite Cretáceo-Paleoceno en el Piedemonte Llanero. Universidad Nacional de Colombia.
- Banks, L. (1959). Oil-coal association in central Anzoategui, Venezuela (p. 43p).
- Barrero, D; Pardo, A; Vargas, C; Martinez, J. (2007). Colombian Sedimentary Basins: Nomenclature, boundaries and Petroleum Geology, a New Proposal. En Agencia Nacional de Hidrocarburos - ANH-. [https://doi.org/ISBN: 978-958-98237-0-5](https://doi.org/ISBN:978-958-98237-0-5)
- Batten, D. J. (1996). Palynofacies and palaeoenvironmental interpretation. *Palynology: principles and applications*, 3(January 1996), 1011-1064.
- Bertrand, R., & Malo, M. (2012). Dispersed organic matter reflectance and thermal maturation in four hydrocarbon exploration wells in the Hudson Bay Basin: regional implications. <https://doi.org/10.4095/289709>
- Bessong, M., Hell, J. V., Samankassou, E., Feist-Burkhardt, S., Eyong, J. T., Ngos, S. I. Ndjeng, E. (2018). Hydrocarbon potential, palynology and palynofacies of four sedimentary basins in the Benue Trough, northern Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.11.012>
- Blandon, A., & Giraldo, P. (1989). Aplicación de la petrografía y la geoquímica orgánica a la exploración de hidrocarburos en la cuenca del Medio Magdalena. (p. 219p). Medellín: Tesis Posgrado Ciencia y Técnica del Carbón.
- Blandon, A., & Gorin, G. (2013). Combining palynofacies and petrography in the study of sub-bituminous tropical coals: A case history from Lower Tertiary coals in Colombia (pp. 65-82). <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.07.002>.
- Blandon, A., Parra, N., Gorin, G. E., & Arango, F. (2008). Adapting palynological preparation methods in subbituminous and bituminous coals from Colombia to improve palynofacies and hydrocarbon source rock evaluations. *International Journal of Coal Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.02.008>
- Borrego, A. G. (2017). ICCP Training Course on Dispersed Organic Matter Integrating transmitted and reflected light microscopy.
- Bostick, N., & Alpern, B. (1976). Principles of sampling, preparation and constituent selection for microphotometry in measurement of maturation of sedimentary organic matter. *Journal of*

- Microscopy, 109, 41-47. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1977.tb01115.x>
- Boulter. (1994). An approach to a standard terminology for palynodebris. In A. Traverse (Ed.), *Sedimentation of Organic Particles* (pp. 199-216). Cambridge University Press.
- Boulter, M., & Riddick, A. (1986). Classification and analysis of palynodebris from the Palaeocene sediments of the Forties Field (pp. 871–886). <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1986.tb00988.x>
- Brooks, J. (1970). The use of coals as indicators of the occurrence of oil and gas (pp. 35-40).
- Brown. (1960). palinological techniques (p. 188p).
- Campiño. (2007). Palinofacies y Geoquímica Orgánica en las rocas del Aptiano-Coniaciano (Valle Superior del Magdalena). *Boletín de Geología*, 29(2), 75-83.
- Caroline, P. (2003). Distribution of sedimentary organic matter (palynofacies) with respect to palaeoenvironmental conditions: two case histories from the Miocene of the USA (p. 185p).
- Chambers, F. M., Van Geel, B., & Van Der Linden, M. (2010). Considerations for the preparation of peat samples for palynology, and for the counting of pollen and non-pollen palynomorphs (vol. 7). Recuperado de <http://www.mires-and-peat.net/>, ISSN1819-754X
- Chris Cornford. (1979). 19. Organic deposition at a continental rise: organic geochemical interpretation and synthesis at dsdp site 397, eastern north atlantic Chris Cornford, Programmgruppe für Erdöl und Organische Geochemie der Kernforschungsanlage Jülich GMBH, D-517 Jülich,.
- Combaz. (1964). Les palynofacies. *Revue de Micropaléontologie* (pp. 205-218).
- Cooper. (1995). Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and middle Magdalena Valley, Colombia. *AAPG bulletin*, 79(10), 1421-1442.
- Córdoba. (2001). Evaluación del Potencial Generador de Hidrocarburos de las Formaciones Rosablanca, Paja y Tablazo, Cuenca Valle Medio del Magdalena. Tesis Universidad Nacional de Colombia. p.74.
- DANE. (2017). Balanza comercial. Recuperado 7 de octubre de 2018, de <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/comercio-internacional/balanza-comercial>
- Dijkstra, S. . (1946). Eine monographische Bearbeitung der karbonischen Megasporen.
- Durand, B., & Oudin, J. (1979). Example de migration des hidrocarbures dans une serie deltaique: le delta de la Mahakam, Kalimantan, Indonesie (pp. 1-9).
- Durand, B., & Parratte, M. (1983). Oil potential of coal, a geochemical approach, paper to the Symposium "Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe" (pp. 22-23).
- Ecopetrol. (2018). La compañía incrementa sus reservas de hidrocarburos. Recuperado 7 de octubre de 2018, de <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestra-empresa/sala-de-prensa/boletines-de-prensa/boletines-2018/boletines-2018/ecopetrol->

incrementa-sus-reservas-hidrocarburos

- El Atfy, H., El Diasty, W. S., El Beialy, S. Y., Gheith, A. M., Batten, D. J., & Agha, N. N. (2017). Palynofacies and geochemical analyses of the Upper Cretaceous–Eocene succession, western Sirte Basin, Libya: Palaeoenvironmental interpretation and implications for hydrocarbon generation potential. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157(July), 148-163. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.021>
- El Diasty, W. S., El Beialy, S. Y., Abo Ghonaim, A. A., Mostafa, A. R., & El Atfy, H. (2014). Palynology, palynofacies and petroleum potential of the Upper Cretaceous-Eocene Matulla, Brown Limestone and Thebes formations, Belayim oilfields, central Gulf of Suez, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 95, 155-167. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.03.013>
- El Diasty, W. S., El Beialy, S. Y., Mostafa, A. R., El Adl, H. A., & Batten, D. J. (2017). Hydrocarbon source rock potential in the southwestern Gulf of Suez graben: Insights from organic geochemistry and palynofacies studies on well samples from the Ras El Bahar Oilfield. *Marine and Petroleum Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.11.012>
- Ercegovac, M., & Kostić, A. (2006). Organic facies and palynofacies: Nomenclature, classification and applicability for petroleum source rock evaluation. *International Journal of Coal Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.11.009>
- Filho, M. G. M., Chagas, R. B. A., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., da Silva, F. S., & Sabadini-Santos, E. (2010a). Organic facies of the Oligocene lacustrine system in the Cenozoic Taubaté basin, Southern Brazil. *International Journal of Coal Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.07.004>
- Filho, M. G. M., Chagas, R. B. A., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., da Silva, F. S., & Sabadini-Santos, E. (2010b). Organic facies of the Oligocene lacustrine system in the Cenozoic Taubaté basin, Southern Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 84(3-4), 166-178. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.07.004>
- Filho, M., M, C., & Menezes. (2002). Técnicas de procedimentos de trabalho com fósseis e formas modernas comparativas (pp. 20-24).
- Gorin, G., & Steffen, D. (1991). Organic facies as a tool for recording eustatic variations in marine fine-grained carbonates – example of the Berriasian stratotype at Berrias (Ardeche, SE France) (pp. 303-320).
- Hakimi, M. H., Al-Matary, A. M., & Ahmed, A. F. (2018). Bulk geochemical characteristics and carbon isotope composition of oils from the Sayhut sub-basin in the Gulf of Aden with emphasis on organic matter input, age and maturity. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(3), 361-370. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.06.002>
- Hedberg, H. (1968). Significance of high wax oil with respect to genesis of petroleum (pp. 736-750).
- Isaken, G. (2002). Controls on the oil gas potencial of humic coals.
- Jaramillo, C., & Yepes, O. (1994). Palinoestratigrafía del Grupo Oliní (ConiacianoCampaniano), Valle Superior del Magdalena. Bogota: Universidad Nacional.

- Jaramillo, C., Yepes, O., & Oboh-Ikuenobe. (1996). Modeling Paleobathymetry And Relative Sea Level Curves From Palynofacies Analysis And Palynomorphs Paleoecology (p. 1303).
- Jurkowska, A., & Barski, M. (2017). Maastrichtian island in the central European Basin—new data inferred from palynofacies analysis and inoceramid stratigraphy. *Facies*. <https://doi.org/10.1007/s10347-017-0509-9>
- Killops, S. (2002). Predicting generation and expulsion of paraffinic oil from vitrinite-rich coals.
- Koch, G., Prtoljan, B., Husinec, A., & Hajek-Tadesse, V. (2017a). Palynofacies and paleoenvironment of the Upper Jurassic mud-supported carbonates, southern Croatia: Preliminary evaluation of the hydrocarbon source rock potential. *Marine and Petroleum Geology*, 80, 243-253. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.006>
- Koch, G., Prtoljan, B., Husinec, A., & Hajek-Tadesse, V. (2017b). Palynofacies and paleoenvironment of the Upper Jurassic mud-supported carbonates, southern Croatia: Preliminary evaluation of the hydrocarbon source rock potential. *Marine and Petroleum Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.12.006>
- Laboratory Services | Weatherford Labs | Weatherford International | Weatherford International. (s. f.). Recuperado 30 de marzo de 2019, de <https://www.weatherford.com/en/products-and-services/formation-evaluation/laboratory-services/geochemical-lab-analysis/geochemical-interpretive-services/geochemistry-for-exploration/using-biomarkers-in-petroleum-exploration/>
- Lorent, M. (1986). Palinology and palynofacies of the Upper Tertiary in Venezuela (p. 222pp).
- McKirdy. (1979). Biomarkers as Organic-Facies Indicators.
- Mendonça Filho, J. G., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., Oliveira, A. D., Silva, T. F., Rondon, N. F., & da Silva, F. S. (1999). Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches. *Earth's system processes*, 211-248. <https://doi.org/10.5772/47928>
- Menezes, T. R., Mendonça-Filho, J. G., Araújo, C. V., Souza, I. V. A. F., & Mendonça, J. D. O. (2008). Fácies orgânica : conceitos , métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências*, 38(2-suplemento), 80-96.
- Miner, E. L. (1932). Megaspores ascribed to Selaginellites, from the Upper Cretaceous coals of Western Greenland. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, 22(18/19), 497-506. Recuperado de <http://www.jstor.org/stable/24530158>
- Blandòn, A. (2007). Thesis Contribución de la materia orgánica sedimentaria a la determinación del paleoambiente y del potencial de generación de hidrocarburos en la Formacion Amaga.
- Montgomery. D. (2004). Design and Analysis of Experiments by Douglas Montgomery: A Supplement for Using JMP®. En *Journal of Quality Technology* (vol. 46). <https://doi.org/10.1080/00224065.2014.11917962>.
- Morales. (1958). General geology and oil occurrences of middle Magdalena valley, Colombia: South America.
- Munte, G. (2016). Biomarcadores de origen y madurez de la materia orgánica de la Formación

Barcaliente y parte basal de la Formación Valdeteja en la sección de las Hoces de Valdeteja (Manto de Bodón, N de León). Recuperado de <http://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/39178>

- Oboh-Ikuenobe, F. E., & De Villiers, S. E. (2003). Dispersed organic matter in samples from the western continental shelf of Southern Africa: Palynofacies assemblages and depositional environments of Late Cretaceous and younger sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 201(1-2), 67-88. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(03\)00510-8](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(03)00510-8)
- Olaya, C., & Restrepo, S. (2003). Correlación Entre las Palinofacies y la Geoquímica Orgánica del Pozo Toldado 1 Valle Superior Del Magdalena (p. 78p). Medellín: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas.
- Pardo, A. (2004). Paleocene – Eocene Palynology and Palynofacies From Northeastern Colombia and Western Venezuela. (p. 195p).
- Perez. (2005). Formación Combia: Litofacies y aproximación a su edad con base en el estudio palinológico. Suroeste Antioqueño. Universidad Nacional de Colombia.
- Powell A, Dodge J, L. J. (1990). Late Neogene to Pleistocene palynology of ODP Leg 112 samples (pp. 297-321).
- Riding, J. B., & Kyffin-Hughes, J. E. (2010a). The use of pre-treatments in palynological processing. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 158(3-4), 281-290. <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2009.09.009>
- Riding, J. B., & Kyffin-Hughes, J. E. (2010b). The use of pre-treatments in palynological processing. *Review of Palaeobotany and Palynology*. <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2009.09.009>
- Ruiz, O. (1998). Mise en Place des Flores Colombiennes du Maestrichtien au Tertiaire Inferieur: Interet de la palynologie (p. 57p).
- Ruiz, R.; Blandón, A. (2013). Influencia del tratamiento ácido sobre las medidas de la reflectancia de la vitrinita y la definición de la madurez termal de la materia orgánica dispersa. *GEOLOGIA COLOMBIANA*, Vol. 38. Bogotá, Colombia. (pp. 137-147).
- Schulze, F. (1855). Bemerkungen über das Vorkommen wohlerhaltener Cellulose in Braunkohle und Steinkohle. *Bericht der Königlichen Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 21, 676-678.
- Singh, A., Shivanna, M., Mathews, R. P., Singh, B. D., Singh, H., Singh, V. P., & Dutta, S. (2017). Paleoenvironment of Eocene lignite bearing succession from Bikaner-Nagaur Basin, western India: Organic petrography, palynology, palynofacies and geochemistry. *International Journal of Coal Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.08.009>
- Sucerquia, P. (2004). Uso de la Materia Orgánica Sedimentaria como herramienta para la interpretación de ambientes sedimentarios en la Formación Amagá, Sección los Alruizros, Municipio de Sopetrán (p. 93p).
- Surange. (1953). Megaspores from the West Bokaro coalfield (Lower Gondwanas) of Bihar. *En Palaeobotanist* (pp. 9-17).

- Teichmuller, M. (1974). Generation of petroleum -like substances in coal seams as seen under the microscope. In; *Advances in Organic Geochemistry* (pp. 5-86).
- Thiergart, F. (1950). Kohlige Erhaltungszustände einiger flügelloser Koniferenpollen im Tertiär. *En Planta* (vol. 38). <https://doi.org/10.1007/BF01939401>
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Recuperado de <http://ezproxy.unal.edu.co/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat02704a&AN=unc.000034562&lang=es&site=eds-live>
- Tyson, R. V. (1995). *Petroleum source rocks*: Edited by J. B. KATZ. Springer-Verlag, Berlin. 1995. 327 pp. ISBN 3-540-578641. Hardback. Price DM 198.00. *Organic Geochemistry*, 23(10), 995. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)90072-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(95)90072-1)
- Varela, M., Daniel, P., Reyes, L., María, A., Crítico, A., Diseño, D. E. L., ... Aplicados, C. (2011). ANÁLISIS CRÍTICO DEL DISEÑO FACTORIAL 2 k SOBRE CASOS APLICADOS Critical analysis of 2k factorial design based on applied cases. (47), 101-106.
- Velasquez, M. (2001). *Las Palinofacies Como Indicadores de Discontinuidades Estratigráficas en la Cuenca de los Llanos* (p. 120p). Medellín: Universidad Eafit.
- Weng, R., Huang, W., Kuo, C., & Inan, S. (2003). Characterization of oil generation and expulsion from coals and source rocks using diamond anvil cell pyrolysis (p. 17p).
- Whitaker. (1984). The usage of palynology in definition of Troll Field Geology, in: *Reduction of uncertainties in Innovative Reservoir Geomodelling* (p. 44p). 6th offshore Northern Seas Conference and exhibition, Stavanger, Norsk Petroleum.
- Wilkins, R., & George, S. (2002). Coal as source rock for oil: a review (pp. 317-361).
- Zegarra. (1993). *Estudio palinológico de la Formación Amagá en la cuenca de Sopetrán*. Tesis Universidad Nacional de Colombia (Medellín). Facultad de Minas.