

Compositional characterization and storage capacity of shale samples from La Luna and Conejo Formations (Middle Magdalena basin and the Eastern Cordillera): Implications for evaluation of cretaceous shale gas in Colombia

Paula Andrea Pacheco-Sintura ^a, Agustín Cardona-Molina ^b & Farid B. Cortés ^c

^a. Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. papachecos@unal.edu.co

^b Dpto. Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. agcardonamo@unal.edu.co

^c Dpto. Procesos y Energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. fbcortes@unal.edu.co

Received: May 26th, 2014. Received in revised form: January 16th, 2014. Accepted: February 03rd, 2014.

Abstract

Shale gas has become a major non-conventional energetical resource. La Luna Formation which is commonly considered as the main petroleum source rock, have also shown to be a major reservoir for shale gas resources. In order to understand the “real” potential of this unit and define exploration strategies, the correlation between compositional and petrophysical patterns. We have analyzed 11 shale samples from La Luna and Conejo Formation in the Middle Magdalena basin and the Eastern Cordillera in order to established its composition, total organic contents, thermal maturity, as well as its total porosity and adsorption capacity. Obtained results suggest that due to its organic content, the presence of quartz and carbonate that these shales have a good quality as a gas reservoir and may have also a moderately good behavior during fracturing.

Keywords: La Luna Formation; Conejo Formation; shale gas; adsorption; thermal evolution; RXD.

Caracterización composicional y de capacidad de almacenamiento en muestras de superficie de las formaciones Conejo y La Luna (Valle medio del Magdalena y Cordillera Oriental): Implicaciones para la evaluación del shale gas cretácico en Colombia

Resumen

Con el fin de entender efectivamente el potencial existente de gas asociado a lutitas en algunas regiones colombianas y tener criterios predictivos en la exploración, se hace necesario conocer las propiedades petrofísicas de la roca del reservorio y la relación que estas pueden tener con sus atributos geológicos. En este trabajo se analizan 11 muestras tomadas de las Formaciones La Luna y Conejo, en el Macizo de Santander (Quebrada La Sorda) y la Cordillera Oriental (Tunja-Villa de Leyva), a las cuales se les realizaron una serie de caracterizaciones basadas en el análisis mineralógico, la madurez termal, área superficial, porosidad, y capacidad de adsorción de metano a condiciones de yacimiento con el fin de obtener el almacenamiento real de metano. Por último, se realizó un análisis de correlación entre las características geológicas de la roca y las propiedades petrofísicas que puedan servir como una guía predictiva regional.

Palabras clave: Formación La Luna; Formación Conejo; gas asociado a lutitas; adsorción; evolución térmica; DRX.

1. Introducción

La exploración y explotación de yacimientos no convencionales, dentro de los que se encuentra el shale gas, ha

sido incluida dentro de la agenda de la industria energética en las últimas décadas [1,2]. Con el fin de avanzar en las actividades de exploración y eventualmente producción se hace fundamental evaluar los atributos geológico y petrofísicos de las

formaciones de shale gas, incluyendo la identificación del potencial de generación, la evaluación de la capacidad de almacenamiento, así como predecir el posible comportamiento de la roca cuando sea sujeta a las actividades de fracturamiento hidráulico durante la fase de estimulación [1-4].

La formación La Luna de edad Cretácea Superior ha sido considerada como la roca generadora de gran parte hidrocarburos en Colombia y Venezuela. Esta formación caracterizada por altos contenidos de materia orgánica ha sido igualmente considerada recientemente como una roca con potencial de producir gas [5,6]. Sin embargo las eventuales variaciones laterales de facies y su historia de enterramiento y exhumación sugieren que las propiedades de la roca podrían cambiar lateralmente.

En esta contribución se integra el análisis del contenido total de materia orgánica, madurez termal utilizando vitrinita, mineralogía de arcillas, análisis de porosidad total e isotermas de adsorción en muestras representativas de la Formación La Luna y su equivalente lateral Formación Conejo colectadas en el Valle Medio del Magdalena y la Cordillera Oriental, con el fin de evaluar el potencial de esta formación para almacenar gas y las variaciones que podría tener en su fracturamiento durante la estimulación.

2. Marco geológico

Las muestras seleccionadas para análisis provienen de la Formación Conexo región de Villa de Leyva en la Cordillera Oriental y de la Formación la Luna en la Quebrada la Sorda ubicada en el Valle Medio del Magdalena (Fig. 1, 2).

A continuación se presentan las características estratigráficas para cada una de estas formaciones.

2.1. Formación La Luna

La Formación La Luna aflora principalmente en la cuenca del Valle Medio del Magdalena (Ver Fig. 1) hacia el oriente del departamento de Santander, donde ocupa un área de 34.000 km² limitada al oriente por el sistema de Falla La Salina, al occidente la Falla Mulatos-Morales [7]. Aunque la sección tipo se encuentra en el estado de Zulia, Venezuela; esta sucesión se ha definido como una secuencia de lutitas negras con gran cantidad de materia orgánica, intercaladas con estratos calcáreos delgados, presenta un espesor total de hasta 575 m y se ha dividido en tres miembros (Salada, Pujamana y Galembo). Estratigráficamente en la cuenca del Valle Medio del Magdalena, la formación se encuentra infrayacida por la Formación Simití y suprayacida por la Formación Umir [8,9].

La deposición de esta secuencia obedece a uno de los eventos anóxicos mundiales que tuvieron lugar durante el cretáceo superior, más precisamente entre el Coniaciano-Turoniano-Santoniano [5], este evento permitió la acumulación de grandes cantidades de materia orgánica [10].

El análisis de geoquímica de la materia orgánica muestran altos contenidos de ella (TOC de hasta 10,8%) y que su proveniencia es marina, principalmente de algas [4], lo que indica buenas condiciones para la generación de hidrocarburos. Los datos de reflectancia de la vitrinita que la ubican en la ventana de generación de gas seco (Ro 1,2%) [11].

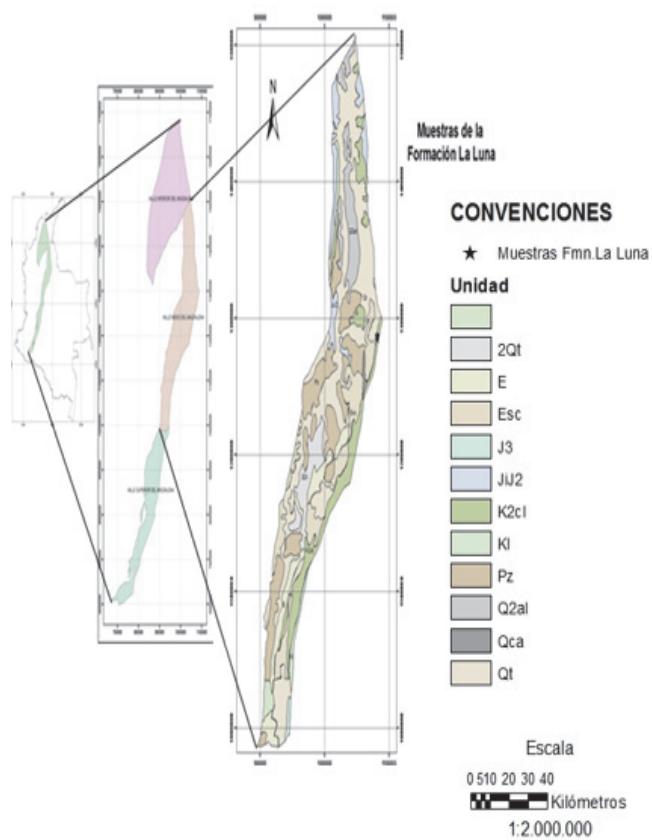


Figura 1. Localización de las muestras tomadas de la Formación La Luna y de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.

Fuente: [11]

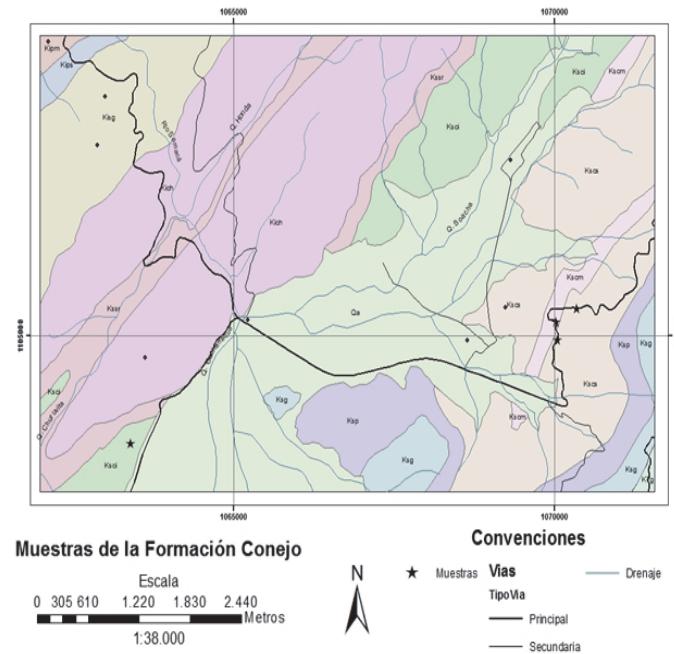


Figura 2. Localización de las muestras tomadas de la Formación La Luna y de la cuenca del Valle Medio del Magdalena.

Fuente: [11]

2.2. Formación Conejo

En el periodo de acumulación durante el evento anóxico mencionado anteriormente, se depositaron varias secuencias a lo largo de las cuencas colombianas formadas hasta el momento. Para este trabajo también se considera la Formación Conejo para el estudio realizado, ésta formación fue depositada durante el evento anóxico del Coniaciano-Turoniano [12] y además presenta una litología similar a la de la Formación La Luna. Ésta secuencia fue dividida en tres segmentos por Etayo-Serna (1979) [13] que de base a techo son:

- Segmento de Shales Negros (Turoniano Superior): Compuestos principalmente por lutita y limolitas.
- Miembro Cucaita (Coniaciano): Consiste de estratos calcáreo-arenosos fosilíferos intercalados con lutitas.
- Segmento de areniscas y calizas (Santoniano temprano): Constituido por areniscas cuarzosas con lentes de calizas.

Según esta litología se puede entender que el contenido de materia orgánica va a estar restringido a los dos segmentos más antiguos, ya que pertenecen a ambientes marinos profundos y hacia el tope se observa un mayor aporte continental.

A esta unidad se le realizaron estudios de Reflectancia de la Vitrinita con los que se obtuvieron parámetros interesantes desde el punto de vista de generación de hidrocarburos [11]. A partir de sus resultados se dedujeron las temperaturas máximas a las que se pudo encontrar la secuencia, para esto también utilizaron el modelo Easy%Ro, así para el segmento inferior se tienen temperaturas de 112°C y para el medio de 61°C y con los valores directos de reflectancia se concluye en ese trabajo que la Formación Conejo en el segmento medio entraría en la ventana de generación de petróleo más no de gas seco. De igual manera se estima la profundidad de enterramiento de la secuencia, que correspondería a 4,5 Km para el segmento inferior y 2,5 Km para el segmento de areniscas.

A pesar de esto dadas los altos contenidos de materia orgánica presentados más adelante y el hecho de poder generar gas húmedo bajo estas temperaturas, se realizaron los análisis mostrados en el presente trabajo.

La sección es estudiada en la localidad de Villa de Leyva, más exactamente entre la carretera de Tunja a Villa de Leyva, donde es infrayacida transicionalmente por la Formación San Rafael (Turoniano inferior) y es suprayacida por el Grupo Guadalupe. En la zona la secuencia aparece replegada, debido a la actividad tectónica que se evidencia, ya que se encuentra en el centro del anticlinal de Sora-Cucaita. En la Fig. 2 se puede observar la ubicación de las muestras colectadas para el análisis realizado en la Formación Conejo.

3. Materiales y Métodos

3.1. Muestreo

Para poder caracterizar las formaciones se tomaron cinco muestras de la Formación La Luna en la quebrada La Sorda, en el municipio de Lebrija en el departamento de

Santander y seis muestras en la sección de la Formación Conejo ubicada en la vía Villa de Leyva – Tunja, en el departamento de Boyacá, ésta última formación se correlaciona con la Formación La Luna en cuanto a edad (Turoniano-Coniaciano) y litología, como ya se mencionó.

3.2. Contenido de Materia Orgánica (TOC)

Para la realización del análisis de TOC se tuvo en cuenta la norma ASTM D 3174. Las muestras son secadas al aire y trituradas hasta que el 100% del material pase la malla N° 60. 2 g de muestra son depositados en dos crisoles diferentes secados previamente para medir su masa. Por último se llevaron los crisoles a una mufla a 550°C por 12 h y finalmente se enfriaron en un desecador con gel de silice por dos horas y se tomó el peso final. Con la diferencia en peso se obtuvo el porcentaje de materia orgánica. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Yacimientos y Fluidos de Perforación de la Facultad de Minas y en el Laboratorio de Suelos de la Facultad de Ciencias, ambos en la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

3.3. Madurez Termal (Reflectancia de la Vitrinita Ro%)

Para este análisis se inicia recuperando únicamente la materia orgánica presente en las muestras, para esto se utilizan muestras trituradas pasantes malla N°60, con las que posteriormente se realiza una separación por densidad, usando cloruro de zinc a una densidad de 2 gr/cm³, en esta solución se incorpora el material triturado por varios días hasta observar la separación de la materia mineral al fondo (densidad mayor a 2 gr/cm³) de la materia orgánica (menos densa que el fluido). Posteriormente, ésta se recupera y se lava usando una centrifuga en varios ciclos, finalmente este material es llevado a una resina que posteriormente es pulida para observar al microscopio usando un fotómetro que permite medir la reflectancia de los materiales.

Ya con las muestras listas se realiza la calibración del microscopio utilizando un patrón con valor de 1,2363, y finalmente se toman la mayor cantidad de medidas de reflectancia posibles (mínimo 20, según la norma ASTM D7708 – 11 [14], se tratan los datos estadísticamente y se compara con los valores estándar de temperatura asociados a la reflectancia de la Vitrinita (Ro%).

Este estudio se realizó en el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis mineralógicos por difracción de rayos-x fueron realizados en el laboratorio de Biomineralogía y Biohidrometalurgia de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. La roca fue pulverizada hasta pasarla por la malla 200. Luego se lleva el material al equipo usando un tamaño de paso de 0,02, durante 2 horas en forma continua y con ángulos entre 30° y 70°. Los datos se analizaron en el programa X'Pert High Score Plus obteniendo las fases minerales que están presentes en cada muestra. La información cuantitativa de la composición de las muestras no se obtuvo en este estudio.

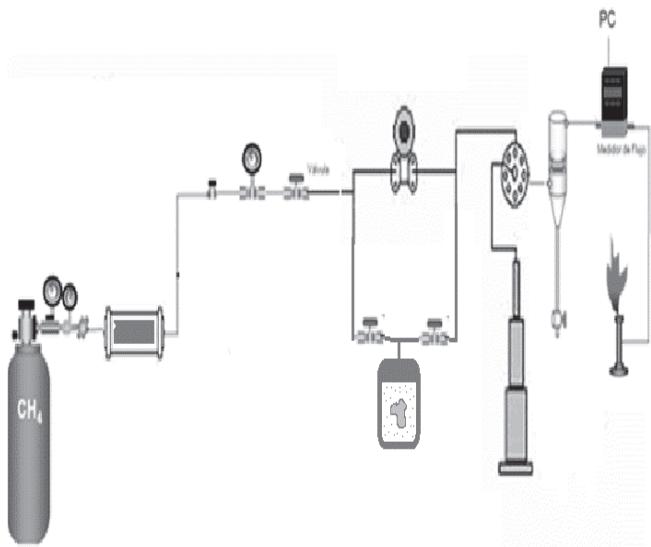


Figura 3. Montaje experimental Laboratorio de Análisis Petrofísicos Especiales. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín

Fuente: Los Autores

3.5. Capacidad de adsorción

Las muestras fueron caracterizadas por adsorción de nitrógeno a 77K. Las isotermas de adsorción fueron obtenidas en un Autosorb-1 de Quantacrome después de desgasificar la muestra durante toda la noche a 140°C bajo un alto vacío de 10-6 mbar. El área superficial y el volumen de poro fue obtenida a partir del modelo Brunner, Emmet & Teller (BET) y el Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [15-18].

La capacidad de adsorción se midió aplicando vacío inicialmente a las muestras en estudio, luego se inyectó gas metano a diferentes presiones dejando la muestra en contacto con el metano a la presión dada, hasta que en el tiempo la presión sea constante. El procedimiento es secuencial y terminará cuando se haya llegado a la presión máxima definida o a la presión máxima posible [15,19,20].

De manera particular el equipo utilizado para construir las curvas de adsorción se construyó en el Laboratorio de Análisis Petrofísicos Especiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Este cuenta con una unidad de inyección de gas metano (presión máxima de inyección de 1800 psi), un sistema de medida de caída de presión y un medidor de flujo volumétrico como se muestra en la Fig. 3 donde se describe en detalle el equipo utilizado.

De igual manera el portamuestras empleado fue una celda fabricada especialmente para la medida de adsorción de gas en diferentes formaciones, ya sean muestras consolidadas o no consolidadas, amorfas, o en forma de tapones (Ver Fig. 4).

4. Resultados

4.1. Contenido total de materia orgánica (TOC)

Los análisis de TOC llevados a cabo permiten conocer la cantidad de materia orgánica presente en las muestras, en la Tabla 1 aparecen estos resultados para las muestras tanto de la Formación La Luna como de la Formación Conejo.



Figura 4. Celda para pruebas de adsorción de gas en formaciones. Laboratorio de Análisis Petrofísicos Especiales. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

Fuente: Autores

Tabla 1.

Resultados de TOC para las muestras de la Formación La Luna y la Formación Conejo.

	Muestra	Peso Muestra (g)	Peso Ceniza (g)	wt% Ceniza	wt% Materia Orgánica	Error
Formación	Kscs1	1,991	3,001	98,009	1,991	0,048
	Kscs2	1,586	3,132	98,414	1,586	0,014
	Kscm1	6,853	2,963	93,147	6,853	0,000
	Kscm2	10,684	2,672	89,316	10,684	0,094
	Ksc11	8,900	2,886	91,100	8,900	0,054
	Ksc12	7,491	2,681	92,509	7,491	0,205
	120904	2,2813	2,1030	92,17	7,83	0,17
	120004	2,1358	1,9561	91,59	4,21	0,01
Formació	120006	2,1380	2,0078	93,92	6,08	0,15
	120903	1,9940	1,8584	93,20	6,80	0,11
	120902	1,9282	1,7558	91,06	8,94	0,11

Fuente: Autores

Tabla 2.

Relación entre carbono orgánico total y el potencial de hidrocarburos

Carbono Orgánico Total, % en peso	Potencial de los Recursos
<0.5	Muy Pobre
0.5 a 1	Pobre
1 a 2	Medio
2 a 4	Bueno
4 a 10	Muy Bueno
>10	Desconocido

Fuente: Adaptado de [21]

Al comparar los resultados con los rangos de calificación asignada para evaluar el potencial de generación de hidrocarburos, más del 80% de las muestras presentan un contenido de materia orgánica alto (Ver tabla 2).

Este 82% de muestras está dentro del rango Muy Bueno de potencial de generación (4 a 10). Las 2 muestras que presentan valores de TOC cercanos a 1 wt% corresponden a dos muestras de areniscas pertenecientes al miembro superior de la Formación Conejo (Kscs), por sus características texturales era de esperar que el contenido de materia orgánica fuera menor que el de las litologías finas y

no serán consideradas para los siguientes análisis de caracterización.

4.2. Mineralogía

Los resultados que se presentan a continuación fueron obtenidos en 7 muestras.

Para el miembro inferior de la Formación La Luna (Fig. 5A) se tiene principalmente calcita y cuarzo en un 80%, con predominio del primero. En el miembro medios se identificaron mayores contenidos significativos de plagioclasa y feldespato potásico (Fig. 5B) que en los otros miembros. Finalmente para el miembro superior (Fig. 5C) se obtuvieron resultados semejantes a los obtenidos para el miembro inferior. El contenido de cuarzo y carbonato representan más del 80% del contenido mineral de la muestra.

La Formación Conejo presente las mismas asociaciones minerales, sin embargo esta presenta un mayor contenido de micas (Fig. 5D). En las Fig. 5E-5F se observa claramente que el contenido mineral no es calcáreo como en las muestras de la Formación La Luna, sino que hay presencia de arcillas y micas.

4.3. Madurez termal (Reflectancia de la Vitrinita Ro%)

La reflectancia de la vitrinita fue obtenida en 3 muestras de la formación La Luna, para así determinar la madurez termal de la secuencia sedimentaria (Fig. 6-8).

Se trataron los datos estadísticamente y para compararlos con los valores estándar de temperatura asociados a la reflectancia de la Vitrinita (Ro%).

Al comparar las muestras con el grado de madurez termal (Tabla 3), se obtiene que las tres muestras son inmaduras (<0,6).

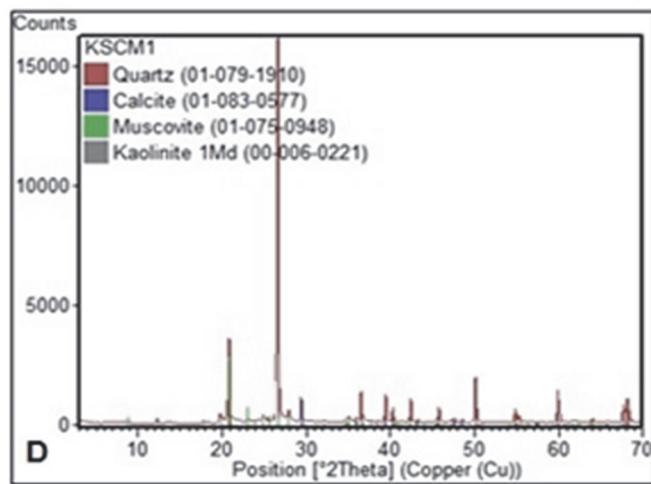
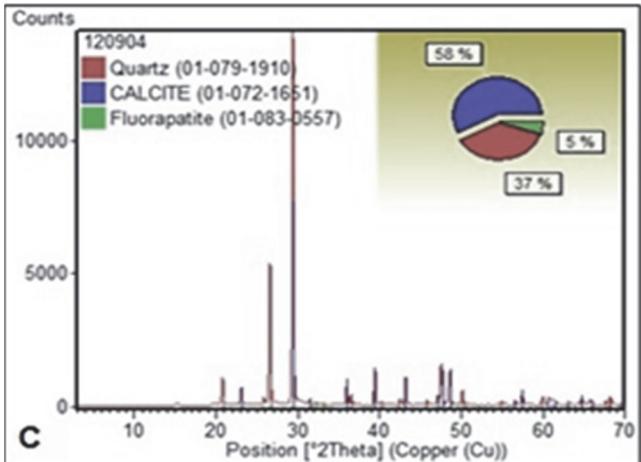
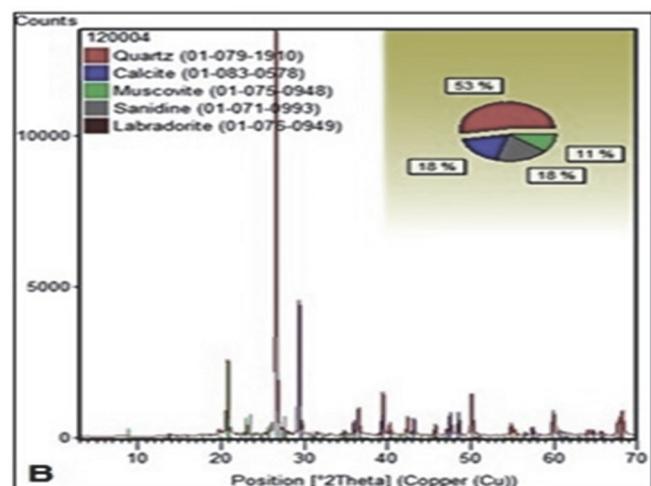
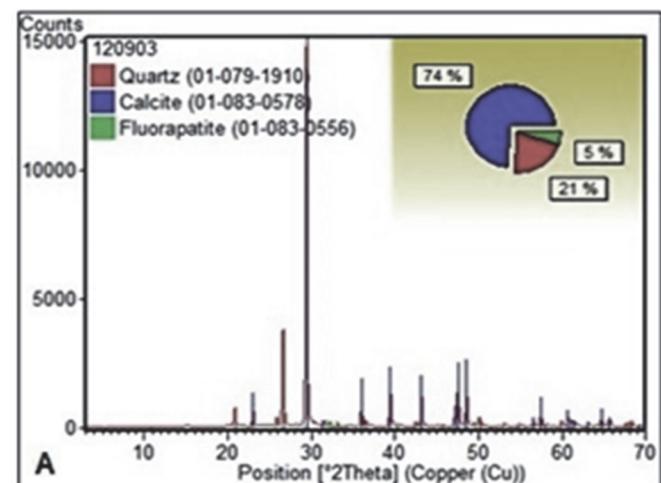


Figura 5. Resultados de análisis DRX. A. Miembro Salada de la Formación La Luna. B. Miembro Pujamana de la Formación La Luna. C. Miembro Galembo de la Formación La Luna. D. Miembro Cuaita de la Formación Conejo. E y F. Segmento inferior de la Formación Conejo.

Fuente: Autores.

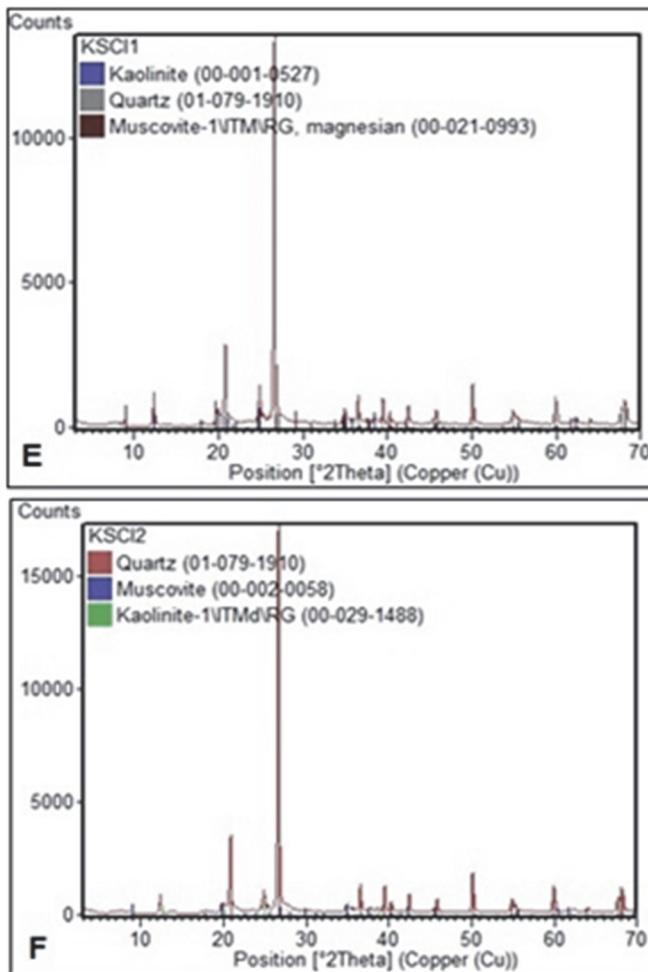


Figura 5. (Continuación) Resultados de análisis DRX. A. Miembro Salada de la Formación La Luna. B. Miembro Pujamana de la Formación La Luna. C. Miembro Galembo de la Formación La Luna. D. Miembro Cuquita de la Formación Conejo. E y F. Segmento inferior de la Formación Conejo.
Fuente: Autores.

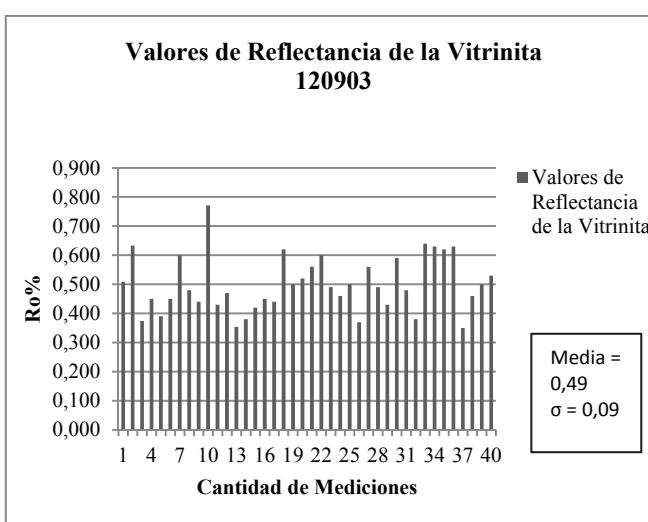


Figura 6. Valores de Reflectancia miembro Salada de la Formación La Luna.
Fuente: Autores

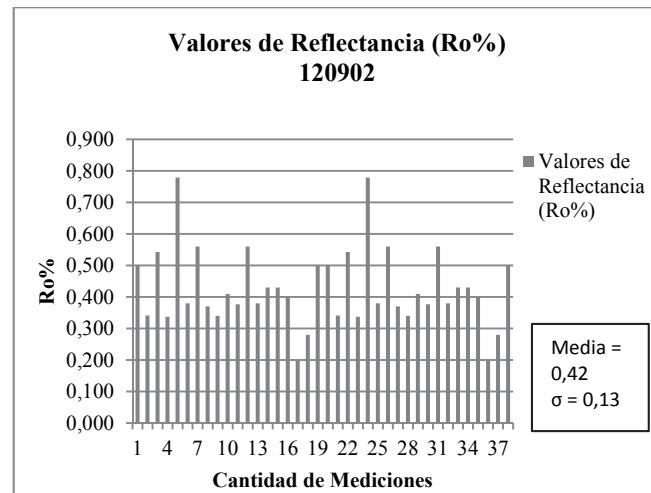


Figura 7. Valores de Reflectancia miembro Pujamana de la Formación La Luna.
Fuente: Autores

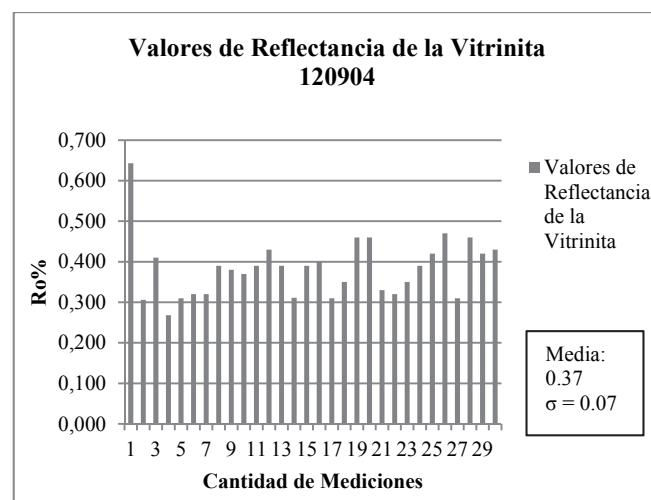


Figura 8. Valores de Reflectancia miembro Galembo de la Formación La Luna.
Fuente: Autores

Tabla 3.

Valoración del grado de madurez según el valor de Ro.

R_o	Grado de Madurez
<0,6	Inmadura
0,6 - 1,33	Madura (Ventana de Aceite)
0,9 - 2	Madura (Ventana de Gas Húmedo)
2,1 - 3	Postmadura (Ventana de Gas Seco)
>3	Postmadura

Fuente: [8].

Para la Formación Conejo los reportes de vitrinita en la literatura indican valores entre 0,5% y 0,6% Ro que igualmente la ubican como inmadura.

4.4. Porosidad

Las propiedades físicas de todos los materiales dependen fuertemente del número, tamaño, y a menudo, de la forma de sus poros. En este caso se usó el método de Dubinin-

Radushkevich basado en la adsorción que al ser expresada como una función Gaussiana permite relacionar el volumen de microporos (V_o), la energía de adsorción (E_o) y un coeficiente de afinidad (β) [15, 22].

$$V = v_o \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta * E_o} \right)^2 \right] \quad (1)$$

La eq. (1) al ser linealizada permite obtener una recta de cuya pendiente se puede calcular el volumen de microporos.

Los valores de volumen de poro obtenidos se presentan en la Tabla 4.

Los resultados indican que las muestras pertenecientes a la Formación Conejo en la Cordillera Oriental colombiana tienen mayores volúmenes de poro que las muestras de la Formación La Luna del Valle Medio del Magdalena.

4.5. Capacidad de adsorción

Los cálculos de adsorción utilizando el Método Isostérico de Presión para determinar la presión necesaria para obtener la misma adsorción en cada muestra bajo temperaturas mayores, intentando simular condiciones de yacimiento fueron obtenidos para una temperatura 25°C se presentan en la Tabla 5.

Tabla 4.
Volumen de poro en las dos secuencias analizadas.

	Muestra	Volumen de Poro cc3
Formación Conejo	Ksci1	0,7303
	Ksci2	0,6890
	Ksem1	0,3782
	Ksem2	0,7326
Formación La Luna	120004	0,0710
	120903	0,0290
	120904	0,1174

Fuente: Autores.

Tabla 5.
Valores de Adsorción para las muestras de los miembros medio e inferior de la Formación La Luna.

Ksem2		
Presión (psi)	Gas Adsorbido (cc/g)	TOC (%)
1030	3,46	10,7
1243,5	4,38	
Ksci1		
Presión (psi)	Gas Adsorbido (cc/g)	TOC (%)
963	2,45	8,9
1324,5	2,85	
Ksci2		
Presión (psi)	Gas Adsorbido (cc/g)	TOC (%)
975,5	2,49	7,5
1311	3,45	

Fuente: Autores

Tabla 6.

Valores de Temperatura obtenidos con el método isostérico en la Formación Conejo.

Temperatura (°C)	Miembros de la Formación			
	Inferior		Medio	
	P2 (psi)	P2 (psi)	P2 (psi)	P2 (psi)
25	963	975,5	953	1030
70	10928,41	10978,87	10887,75	11194,11
110	36830,71	36938,82	36743,44	37398,05

Fuente: Autores

De lo anterior se tiene que los valores de adsorción son mayores en el miembro medio de la Formación Conejo, y el rango de las presiones necesarias para alcanzar estos valores de adsorción aumentando la temperatura varía entre 963 y 36939 psi para el miembro inferior y entre 953 y 37398 psi para el miembro medio.

5. Discusión

El conjunto de resultados mineralógicos, TOC y madurez termal y los análisis de porosidad total y adsorción en las muestras de las Formaciones la Luna y Conejo sugieren que estas rocas tienen una capacidad buena de almacenamiento y por la presencia de calcita que puede ser comparable con el Barnett Shale que es una formación productora en Norteamérica [1,2].

5.1. Porosidad y capacidad de adsorción

Los resultados indican que las muestras pertenecientes a la Formación Conejo en la Cordillera Oriental colombiana tienen mayores volúmenes de poro que las muestras de la Formación La Luna del Valle Medio del Magdalena. Esto podría estar relacionado con la presencia de mayor contenido de material detrítico, la mayor madurez termal y el fracturamiento regional asociado a esta Formación. En el caso de la capacidad de adsorción si bien los resultados fueron obtenidos solamente en la Formación Conejo, los resultados sugieren que el miembro medio de esta formación tiene mayor capacidad de adsorción. Esta peculiaridad podría estar relacionada con la presencia de carbonatos en las muestras del miembro que podría favorecer la adsorción por su área superficial. Si bien para la Formación La Luna no fueron realizados análisis de adsorción, por su contenido de carbonato se esperaría que los miembros inferior y superior tuvieran una capacidad de adsorción semejante a la Formación Conejo.

5.2. Consideraciones sobre el fracturamiento

El comportamiento de la roca frente el fracturamiento está aparentemente controlado por el contenido de materia orgánica [1]. Según Ding et al. (2012), a mayor contenido de materia orgánica mayor desarrollo de fracturas (Fig. 9).

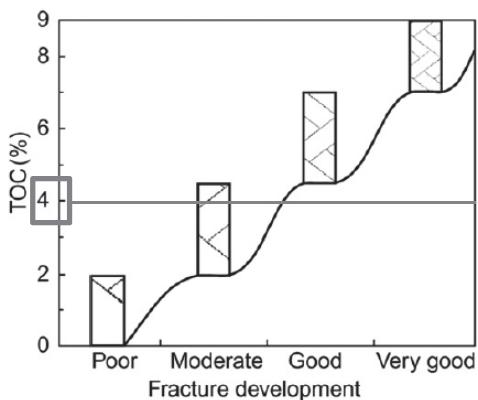


Figura 9. Relación entre el desarrollo el TOC y el desarrollo de fracturas
Fuente: [1].

Adicionalmente la presencia de cuarzo y carbonatos puede favorecer el desarrollo de fracturas y microfacciones cuando sus proporciones llegan a cerca del 30%.

Dado que el contenido de TOC de las muestras analizadas se encuentra sobre el 4%, su comportamiento frente al desarrollo de fracturas es de carácter moderado (Fig. 9) [1]. Sin embargo si consideramos los resultados mineralógicos donde en las dos formaciones se identificaron carbonatos y cuarzo, se podría suponer que las muestras tienen condiciones para desarrollar fracturas durante la complejación.

7. Conclusiones

Los análisis de reconocimiento de las características composicionales y las propiedades petrofísicas en muestras de la formación La Luna y Conejo sugieren que estas unidades efectivamente tienen buena capacidad para almacenamiento de hidrocarburo y podrían presentar un adecuado comportamiento frente al fracturamiento. Si bien la madurez termal de las muestras analizadas no se encuentra dentro de las condiciones de generación, puede suponerse que en otros segmentos de la cuenca sedimentaria donde estas formaciones sedimentarias estén más maduras pueden tener una mayor capacidad de almacenamiento.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su más sincero agradecimiento con el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. Al Geólogo Germán Bayona por su aporte científico en este trabajo. A la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín por su aporte financiero y logístico para el desarrollo del proyecto.

Bibliografía

- [1] Ding, W., Li, C., Li, C., Xu, C., Jiu, K., Zeng, W. and Wu, L., Fracture development in shale and its relationship to gas accumulation. *Geoscience Frontiers*, 3 (1), pp. 97-105, 2012. doi:10.1016/j.gsf.2011.10.001.
- [2] Jarvie, D.M., Hill, R.J., Ruble, T.E. and Pollastro, R.M., Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin*, 91 (4), pp. 475-499, 2007. doi:10.1306/12190606068
- [3] McCarthy, K., Niemann, M., Palmowski, D. y Peters, K., La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras, pp. 36-47, 2011.
- [4] Zou, C., Dong, D., Wang, S., Li, J., Li, X., Wang, Y. and Cheng, K., Geological characteristics and resource potential of shale gas in China. *Petroleum Exploration and Development*, 37 (6), pp. 641-653, 2010. doi:10.1016/S1876-3804(11)60001-3.
- [5] ANH, Colombian Sedimentary Basins: Nomenclature, boundaries and petroleum geology, a New Proposal. Bogotá D.C: Agencia Nacional de Hidrocarburos, 2007.
- [6] García-González, M., Shale gas potential in the Eastern Cordillera of Colombia. *AAPG Bulletin*, 10286, 2010.
- [7] Ingeominas. Memoria explicativa del mapa geológico generalizado del departamento de Santander. Bogotá D.C. INGEOMINAS. 2001.
- [8] Manrique-Bonilla, J.A., y Mora-Hernández, C.A., Manual de ejercicios aplicados a los métodos de exploración de hidrocarburos. Universidad de Caldas, Ed., Manizales, 2003.
- [9] Rangel, A., Parra, P. and Niño, C. The La Luna formation: Chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*, 31, 2000.
- [10] Rey, O., Simo Toni, J. and Lorente, M., A record of long and short term environmental and climatic change during OAE3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-early Campanian), Venezuela. *Sedimentary Geology*, 170 (1-2), pp. 85-105, 2004. doi:10.1016/j.sedgeo.2004.06.006.
- [11] Moreno-Sánchez, M. y Hincapíe-Jaramillo, G., Estudio de isótopos de Carbono (delta 13 C) y Estroncio (87 Sr/ 86 Sr) en los depósitos Cretáceos-Terciarios de la Cordillera Oriental. Manizales: Departamento de Ciencias Geológicas, Universidad de Caldas, Colombia, 2010.
- [12] Vergara, S.L., Cretaceous black shales in the upper Magdalena Valley, Colombia . New Organic Geochemical Results (Part II). *Journal of South American Earth Sciences*, 10 (2), pp. 133-145, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0895-9811\(97\)00011-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0895-9811(97)00011-4)
- [13] Etayo-Serna, F., Zonation of the Cretaceous of Central Colombia by Ammonites. INGEOMINAS, No. 186, 1979.
- [14] ASTM. Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite dispersed in sedimentary rocks D7708-11. Estados Unidos: ASTM International. doi:10.1520/D7708, 2013.
- [15] Cortés, F.B., Chejne, F., Carrasco-Marín, F., Moreno-Castilla, C. and Peréz-Cadenas, A.F., Water adsorption on zeolite 13X: Comparison of the two methods based on mass spectrometry and thermogravimetry. *Adsorption* (16), pp. 141-6, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-010-9206-5>
- [16] Cortés, F.B., Chejne, F., Carrasco-Marín, F., Peréz-Cadenas, A. and Moreno-Castilla, C., Water sorption on silica-zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications. *Energy Convers.Manage.* (53), pp. 219-223, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2011.09.001>
- [17] Cortés, F.B., Mejía, J.M., Ruiz, M.A., Benjumea, P. and Riffel, D.B., Sorption of asphaltenes onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated silica gel *Energy & Fuels* 26 (3), pp. 1725-1730, 2012.
- [18] Cortés, F.B., Chejne, F., Rojano, B.A., Advantages and thermodynamic limitations of the experimental sorption isosteric method. *DYNA* 80 (182), pp. 155-162, 2013.
- [19] Franco, C.A., Nassar, N.N., Ruiz, M.A., Pereira-Almao, P. and Cortés, F.B., Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: adsorption study and displacement test on porous media *Energy & Fuels* 27 (6), pp. 2899-2907, 2013.
- [20] Franco, C.A., Cortés, F.B. and Nassar, N.N., Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue. *Journal of colloid and interface science* 425, pp. 168-177, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.051>

- [21] Alexander, T., Baihly, J., Boyer, C., Clark, B., Jochen, V., Le Calvez, J., Toelle, B.E., Revolución del gas de lutitas. Oilfield Review Schlumberger, 23 (3), pp. 40-56, 2011.
- [22] Giraldo, J., Nassar, N.N., Benjumea, P., Pereira-Almao, P. and Cortés, F.B., Modeling And Prediction Of Asphaltene Adsorption Isotherms Using Polanyi's Modified Theory, Energy & Fuels 27 (6), pp. 2908-2914, 2013.

P.A. Pacheco-Sintura, obtuvo su título como Ingeniera Geóloga en 2014 en la Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

A. Cardona-Molina, obtuvo el título de Geólogo en 1999 en la Universidad EAFIT, Colombia. Posteriormente se graduó como MSc y PhD en Geotectónica y Geoquímica, en 2003 y 2006 respectivamente de la Universidad de Sao Paulo, Brasil. Actualmente se encuentra vinculado a la Facultad de Minas-Universidad Nacional de Colombia, como profesor e investigador dentro del grupo de investigación en Yacimientos de Hidrocarburos.

F.B. Cortés-Correa, obtuvo su título como Ingeniero Químico en 2004, en la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Colombia. Posteriormente se graduó en la misma institución como MSc en Ingeniería Química y PhD en Sistemas Energéticos en 2006 y 2009, respectivamente. Desde 2011 se encuentra vinculado a la Facultad de Minas-Universidad Nacional de Colombia, como profesor asociado al Departamento de Procesos y Energía y como investigador dentro del grupo de investigación en Yacimientos de Hidrocarburos. Es autor de más de 40 publicaciones científicas.