

CINÉTICA DE LA GENERACIÓN DEL PETRÓLEO: PRINCIPIOS Y APLICACIÓN EN LAS CUENCAS COLOMBIANAS

F. T. T. GONÇALVES*, D. F. GARCÍA*, H. L. B. PENTEADO[†],
B. N. GIRALDO, R. P. BEDREGAL[‡], P. GÓMEZ[§]

[†] Petrobras – Cenpes, Cidade Universitária, Quadra 7, Rio de Janeiro, Brasil

[‡] UFRJ – Coppe/Lomce, Cidade Universitária, CT Bloco I-2000, Rio de Janeiro, Brasil

[§] Gems Ltda., Paraguitas I, Casa 13D, Floridablanca, Santander, Colombia

* Ecopetrol – Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia
e-mail: fgoncalv@ecopetrol.com.co - e-mail: dgarcia1@ecopetrol.com.co

La mayoría de los modelos que describen el proceso de conversión del kerógeno en petróleo están basados en las formulaciones de la cinética química de primer orden. Aunque la aplicación de estos modelos requiera el conocimiento de los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia) del kerógeno de la roca madre, es práctica común en los estudios de modelamiento de cuenca usar los parámetros cinéticos publicados de los kerógenos estándar (Tipos I, II y III) en ausencia de datos medidos. Por medio de análisis de pirólisis Rock-Eval bajo diferentes tasas de calentamiento y usando técnicas de optimización numérica se determinaron los parámetros cinéticos de muestras de rocas madres de edades cretácica y terciaria de las cuencas del Valle Superior del Magdalena y los Llanos. Los resultados obtenidos revelaron una significativa variabilidad de los parámetros cinéticos, independiente de su clasificación, según los índices de hidrógeno y oxígeno, en kerógenos Tipos I, II y III. Ejercicios de modelamiento con los parámetros medidos y una tasa de calentamiento constante (274.25K/M.y. 1,25°C/M.a.) revelaron que la conversión del potencial generador de facies orgánicas con parámetros cinéticos distintos puede estar desfasada hasta en 20-30 M.a., volviendo la historia de generación y expulsión del petróleo más larga y compleja de lo que se podría suponer, si consideramos el comportamiento cinético de estas rocas como homogéneo. Tales diferencias tienen particular importancia sobre la definición del sincronismo (*timing*) entre la generación del petróleo y la formación/destrucción de trampas, más aún, si tenemos en cuenta la complejidad de la evolución tectónica de las cuencas colombianas.

Palabras clave: generación del petróleo, parámetros cinéticos, rocas madres, grupo villeta, formación mirador, valle superior del magdalena, cuenca de los llanos.

* A quien debe ser enviada la correspondencia

Most of the mathematical models that describe the conversion of kerogen into petroleum are based on the formulations of first-order kinetics. Although the application of such models requires the knowledge of the kinetic parameters (activation energies and frequency factor) of the kerogen, the usual practice in basin modeling studies is to use kinetic data of standard kerogen types (I, II or III) when measured data are not available. In this study, Rock-Eval pyrolysis under different heating rates and numerical optimization techniques were used to determine the kinetic parameters of Cretaceous and Tertiary source rocks of the Upper Magdalena and Llanos basins. The obtained kinetic parameters revealed a significant variability, which appears to be unrelated to the kerogen type classification based on hydrogen and oxygen indices. Modeling exercises under a constant heating rate (1.25°C/M.y., 274.5K/M.y.) using the measured kinetic data indicates that kerogen conversion of organic facies with distinct kinetic parameters may be out of phase by 20-30M.y. Therefore, petroleum generation and expulsion history might be longer and more complex than if the kinetic behavior of these rocks was considered homogeneous. These differences are critical in defining the timing between petroleum generation and trap formation/destruction, particularly in the case of the Colombian sedimentary basins, characterized by a highly complex tectonic evolution.

INTRODUCCIÓN

El petróleo es producto de la degradación térmica del kerógeno debido al progresivo incremento de temperatura asociado al enterramiento de las rocas madres (Tissot y Welte, 1984). Diversos estudios han demostrado que este proceso de degradación puede ser descrito en gran parte de los casos por modelos basados en las formulaciones de la cinética química. En estos modelos cinéticos, la conversión del kerógeno es representada a través de una serie de reacciones paralelas, irreversibles e independientes de primer orden (Tissot *et al.*, 1987). La evolución de estas reacciones es función de la temperatura y depende de los parámetros cinéticos del kerógeno, los cuales reflejan su grado de "reactividad".

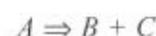
En la actualidad, el modelamiento cinético es aplicado de forma rutinaria en los estudios de sistemas petrolíferos para la definición del sincronismo entre la generación del petróleo y la formación de las trampas. La aplicación de estos modelos requiere el conocimiento de los parámetros cinéticos (energía de activación y factor de frecuencia) del kerógeno de la roca madre. Estos parámetros pueden ser determinados a través de análisis de pirólisis Rock-Eval bajo diferentes tasas de calentamiento, combinados con técnicas de optimización numérica (Ungerer, 1993). Aunque sea práctica común en los estudios de modelamiento usar parámetros cinéticos publicados de los kerógenos estándar (Tipos I, II y III; Tissot *et al.*, 1987) en ausencia de datos medidos, algunos autores (Tegelaar y Noble, 1994) han demostrado que dependiendo de la estructura molecular y de la composición química del kerógeno los parámetros cinéticos pueden variar significativamente, afectando el sincronismo de generación y expulsión de petróleo del sistema petrolífero.

Son pocos los estudios de caracterización de las propiedades cinéticas de las rocas madre colombianas (Giraldo *et al.*, 1996, Jarvie y Wavrek, 1996). El presente trabajo pretende proveer los principios de la cinética química aplicada al estudio de la generación de hidrocarburos y discutir los métodos analíticos usados en la determinación de los parámetros cinéticos y la relación entre el tipo del kerógeno y su comportamiento cinético. Se presentan también los primeros parámetros cinéticos adquiridos después de implementada la metodología en el Laboratorio de Geoquímica del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y la aplicación de estos parámetros en la simulación de las historias de

generación para rocas generadoras del Cretáceo y Terciario en cuencas de Colombia.

MODELOS CINÉTICOS DE GENERACIÓN DEL PETRÓLEO

Con el objeto de facilitar la discusión de los modelos cinéticos de la transformación del kerógeno en petróleo, se presenta de forma resumida los conceptos básicos de la cinética química de las reacciones de primer orden, aquellas en las cuales un único reactivo (A) genera los productos (B , C , etc.):



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

$$-\frac{dx}{x} = kdt$$

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

$$v = \frac{-dx}{dt} = kx$$

Por su parte, la constante de tasa (k) es función de la temperatura, conforme lo expresa la Ley de Arrhenius:

$$k = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Donde, A es el factor de frecuencia o pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. El factor de frecuencia representa la frecuencia de choques entre las moléculas mientras la energía de activación puede ser comprendida como el umbral de energía por encima del cual las reacciones químicas comienzan. Estas dos variables (factor de frecuencia y energía de activación) son comúnmente conocidas como parámetros cinéticos y son características de cada reacción.

De acuerdo con el esquema cinético propuesto por Tissot y Espitalié (1975), la conversión del kerógeno en petróleo y del aceite en gas, procesos conocidos

respectivamente como "craqueo" primario y secundario, pueden ser simuladas como una serie de reacciones químicas paralelas, independientes e irreversibles que tienen, cada una, su propia velocidad de reacción. A cada reacción corresponde un porcentaje del potencial generador de la roca, expresado bajo la forma del Índice de Hidrógeno (Figura 1). A causa del poco conocimiento del reactivo (kerógeno), los productos, los coeficientes estequiométricos y los mecanismos de reacción, lo que llamamos "reacción", constituye en realidad la suma de pseudo-reacciones con energías de activación aparentes.

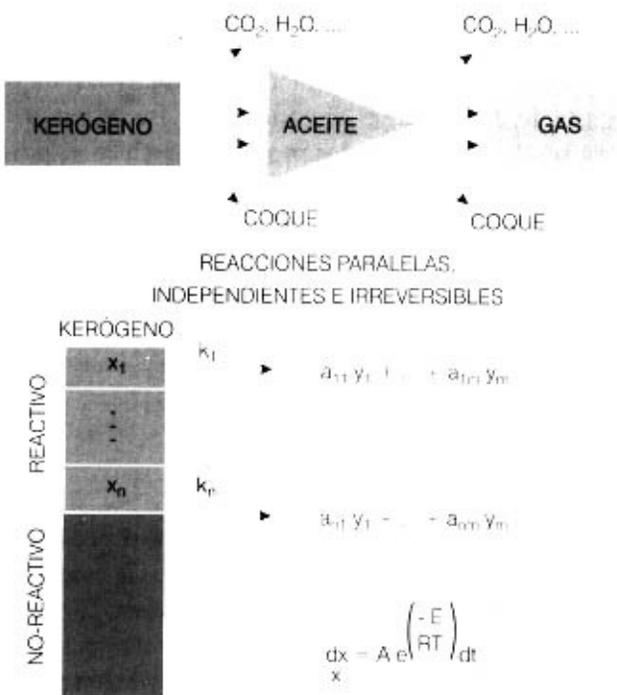
Partiendo de modelos cinéticos globales (Tissot y Espitalié, 1975), desarrollos posteriores han permitido describir los procesos de "craqueo" primario y secundario dividiendo los productos generados en distintas clases de compuestos (ej. C_1 , C_2-C_5 , C_6-C_{15} , etc.), cada cual con potencial generador y distribución de

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

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LAS ROCAS GENERADORAS

La determinación de los parámetros cinéticos ha sido efectuada mediante el uso de diversos métodos de pirólisis, en sistema cerrado o abierto, con o sin agua (Espitalié *et al.*, 1988; Castelli *et al.*, 1990; Schenk y Horsfield, 1993). La pirólisis anhidra en medio abierto es la técnica experimental más usada por la industria para la determinación de los parámetros de las reacciones de "craqueo" primario (Ungerer, 1984, 1990 y 1993; Ungerer *et al.*, 1986; Braun y Burnham, 1987; Burnham *et al.*, 1987; Ungerer y Pelet, 1987; Tissot *et al.*, 1987; Espitalié *et al.*, 1993). Sin embargo, este tipo de pirólisis no reproduce precisamente la forma en la cual las reacciones tienen lugar en la naturaleza, ya que el producto generado no presenta exactamente la misma composición que el petróleo (Lewan, 1985). A pesar de esta limitación, la aplicación de los parámetros cinéticos así obtenidos en estudios de modelamiento de cuencas reproduce bien las observaciones hechas sobre series de muestras naturales (cantidad de extractos orgánicos, potenciales residuales, etc.; Ungerer *et al.*, 1990; Forbes *et al.*, 1991; Burrus *et al.*, 1996).

A partir de los datos experimentales de análisis de pirólisis realizadas a diferentes tasas de calentamiento, los parámetros cinéticos son rutinariamente obtenidos por medio de la optimización de funciones matemáticas que siguen las formulaciones de la cinética de primer orden y la Ley de Arrhenius. Dos aproximaciones que describen matemáticamente las reacciones de "craqueo" primario son comunes en la literatura. De una parte, algunos de los autores mencionados anteriormente usan una distribución discreta de energías de activación y un único factor de frecuencia. Por otro lado, (Quigley *et al.*, 1987), Braun & Burnham (1987) y (Burnham *et al.*, 1987) usan una distribución gaussiana de energías de activación y un factor de frecuencia. Además de no existir argumento teórico que indique que la distribución de energías de activación es estrictamente gaussiana, Burnham *et al.* (1987 y 1988) demostraron que una distribución discreta explica mejor



Donde: x = Potencial de cada reacción, k = Constante de tasa de cada reacción, a = masas de las fracciones producidas, y = fracciones producidas, n = número de reacciones, m = número de fracciones, A = factor de frecuencia, E = energía de activación, R = constante universal de los gases, T = temperatura, t = tiempo.

Figura 1. Esquema del modelo cinético de la conversión del kerógeno en petróleo (modificada de Tissot y Espitalié, 1975).

los resultados de laboratorio. Es importante mencionar que trabajos más recientes (Burnham *et al.*, 1995 y 1996) han demostrado que el modelo cinético de reacciones paralelas de primer orden no describe de forma adecuada la conversión de algunos casos específicos (carbones, kerógenos algales).

Los procedimientos de adquisición y tratamiento de datos deben ser rigurosos, ya que el proceso de optimización numérica y las condiciones analíticas (tipo de gas de arrastre, precisión de las medidas de temperatura, tasas de calentamiento, etc.) pueden afectar la determinación de los parámetros cinéticos (Jarvie, 1991; Sundararaman *et al.*, 1992; Espitalié *et al.*, 1993). Otro factor que influye en los resultados es el grado de madurez termal de las rocas, ya que en muestras muy inmaduras (con valores de reflectancia de vitrinita menores que 0,4% Ro) la producción de no-hidrocarburos (H_2O , CO_2 , NSO, etc.) afecta la medición del potencial generador y en muestras maduras (>0,6%Ro) una parte del potencial original ya fue convertido (Jarvie, 1991; Espitalié *et al.*, 1993).

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

COMPORTAMIENTO CINÉTICO DE LOS KERÓGENOS CLÁSICOS Y LA VARIABILIDAD DE LAS ROCAS MADRES

Actualmente se reconoce que los parámetros cinéticos son función de la composición química y de los tipos de enlaces presentes en las moléculas de un kerógeno. Por lo tanto la distribución de energías de activación y los factores de frecuencia que describen el "craqueo térmico" del kerógeno son también útiles en su caracterización (Ungerer y Pelet, 1987; Tissot *et al.*, 1987; Espitalié *et al.*, 1988; Behar *et al.*, 1997). Esta dependencia entre la composición química y el comportamiento cinético es claramente demostrada en los

tipos "clásicos" de kerógenos (Tissot y Espitalié, 1975; Tissot *et al.*, 1987). En el Kerógeno Tipo I (Figura 2), el carácter prácticamente unimodal de la distribución de energías de activación (54 kcal/mol para un valor de A de $1,026 \cdot 10^{14} s^{-1}$) debe reflejar la relativa homogeneidad de los tipos de enlaces químicos, esencialmente C-C. El Kerógeno Tipo II, por contener mayor cantidad de heteroátomos (O,S, etc.) tiene una mayor diversidad de tipos de enlaces y por tanto presenta una distribución más amplia de energías de activación (variando entre 44 y 60 kcal/mol para un valor de A de $1,11 \cdot 10^{15} s^{-1}$). La energía de activación principal, aquella a la cual se relaciona la mayor parte del potencial generador, es de 52kcal/mol, valor inferior a la del kerógeno tipo I. Finalmente, en el Kerógeno Tipo III (Figura 2), la presencia de diversos tipos de enlaces con predominio de aquellos con mayor estabilidad térmica, resulta en una distribución amplia pero con valores de energías de activación más elevados (entre 50 y 74kcal/mol, con un valor de A de $5,460 \cdot 10^{16} s^{-1}$).

Las diferencias del comportamiento cinético entre los distintos tipos de kerógenos, tienen importantes efectos sobre el sincronismo de generación, ya que frente a la misma historia térmica ellos reaccionan de manera distinta (Figura 3). Debido a la distribución de energías de activación, el kerógeno Tipo II empieza a transformarse más temprano y su historia de generación es más larga comparada con la del kerógeno Tipo I, cuya distribución de energías unimodal resulta en una historia de generación prácticamente "instantánea". Por su parte, los altos valores de energías de activación del kerógeno Tipo III conducen a una historia de generación más tardía.

A pesar de utilizarse rutinariamente en el modelamiento de cuencas, los parámetros cinéticos de los kerógenos clásicos pueden no describir satisfactoriamente la variedad composicional de las rocas madres. En algunos casos, para la misma unidad de roca madre han sido observadas diferencias significativas en los parámetros cinéticos (Jarvie, 1991; Sundararaman *et al.*, 1992; Burwood *et al.*, 1992; Gonçalves *et al.*, 1994; Soldan *et al.*, 1995). Con base en el análisis de un conjunto de 71 rocas madres, Tegelaar y Noble (1994) reconocieron siete patrones de distribuciones de energías de activación con comportamientos independientes de su clasificación según sus índices de hidrógeno en kerógenos tipos I, II y III. Estos autores sugieren que la distribución y magnitud de energías de activa-

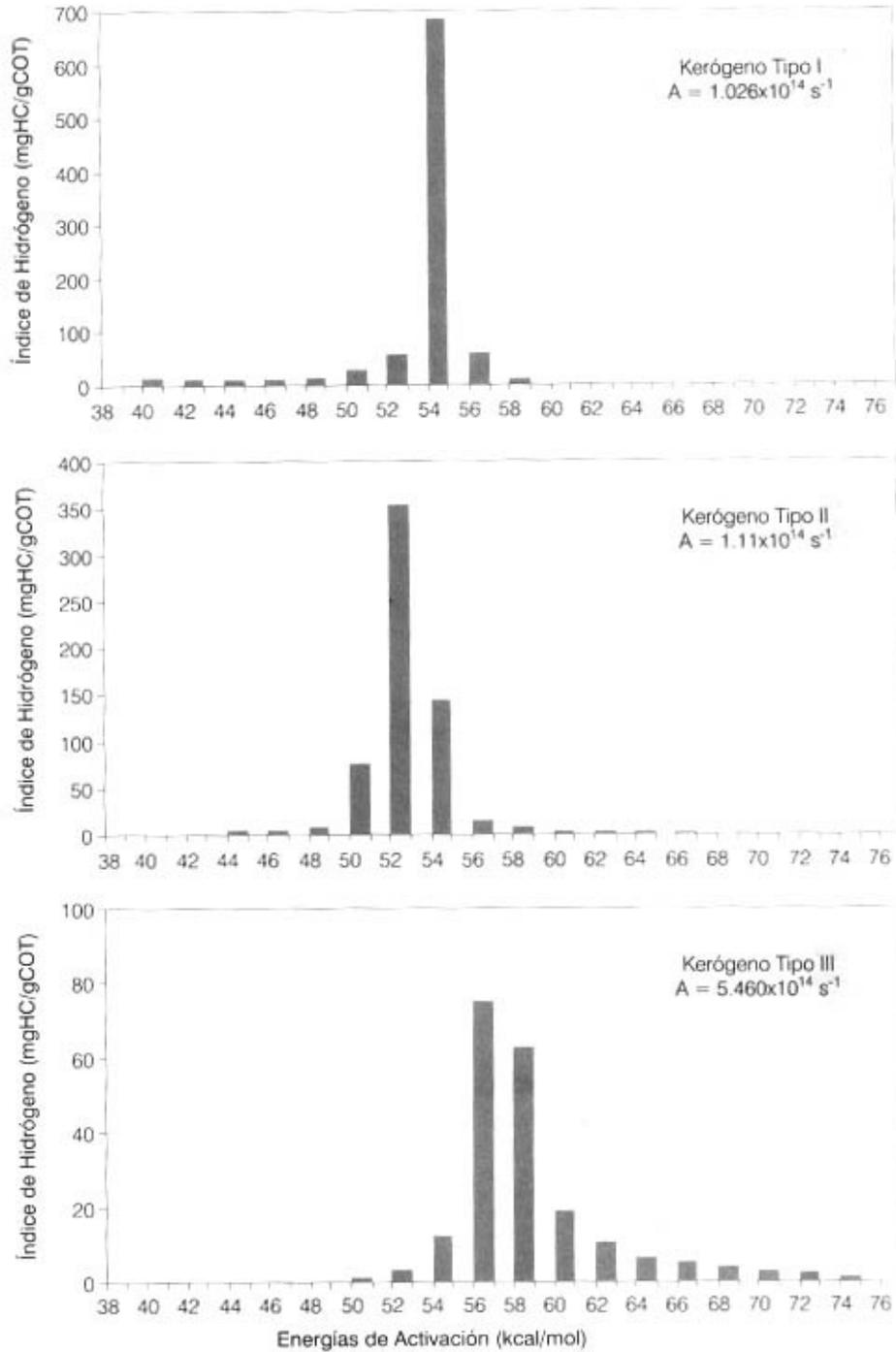


Figura 2. Distribución de las energías de activación de los kerógenos clásicos (Tissot *et al.*, 1987). Cada energía corresponde a una pseudo-reacción del proceso de conversión del kerógeno, la cual posee una fracción del potencial generador de la roca, expresado bajo la forma del índice de Hidrógeno.

ción refleja la proporción relativa de los diferentes tipos de biomacromoléculas preservadas durante la diagénesis y el contenido de azufre orgánico. Otros tra-

bajos (Tissot *et al.*, 1987; Baskin & Peters 1992; Araújo & Triguís, 1994, Tomic *et al.*, 1995) también han demostrado que altos contenidos de azufre orgánico re-

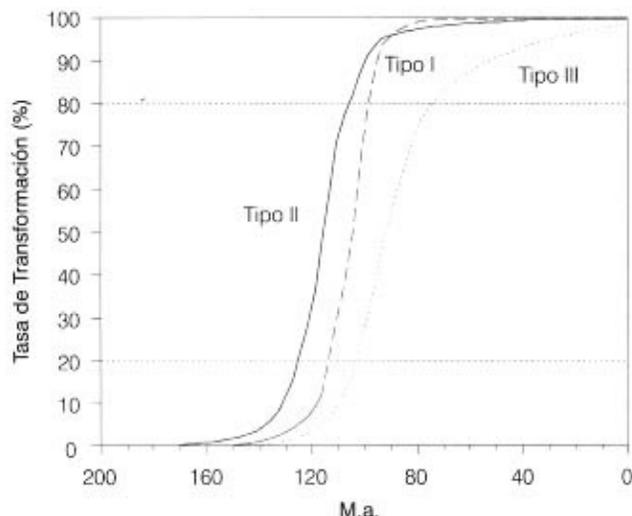


Figura 3. Evolución de la tasa de transformación de los kerógenos clásicos (tipos I, II y III) bajo una misma historia de evolución térmica, con una tasa de calentamiento de 1,25°C/M.a.

sultan en valores de energías de activación más bajos, posiblemente debido al hecho de que los enlaces C-S son más débiles que los enlaces C-C.

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE ROCAS MADRES COLOMBIANAS

Como una primera aproximación a la caracterización del comportamiento cinético de las rocas madres colombianas, fueron seleccionadas 11 muestras del Grupo Villeta en la Cuenca del Valle Superior del Magdalena (VSM), siendo ocho muestras de una sección aflorante en la Quebrada Bambuca (Kairuz *et al.*, 2000) y tres muestras del pozo Toldado-1 (Figura 4 y Tabla 1). Las rocas pelíticas marinas de este grupo y sus equivalentes en edad en otras cuencas sedimentarias son responsables de la generación de más del 80% de las reservas de petróleo colombianas (Mora, 2000). Otras dos muestras de la Formación Mirador en el pozo Floreña-N2F fueron seleccionadas como posibles representantes de las rocas fuentes terciarias que contribuyen para la carga de los yacimientos del Piedemonte Llanero (Rangel *et al.*, 1999).

Todas las muestras analizadas poseen un elevado contenido orgánico, con tenores de carbono orgánico total (COT) variando entre 2.66% y 8.80% (Tabla 1). Las muestras del Grupo Villeta (VSM) están inmaduras (T_{max} entre 415°C y 431°C, 688K y 704K) y las de la

Formación Mirador (Llanos) se encuentran justo en el inicio de la ventana de generación aceite (T_{max} alrededor de 435°C, 708K). Los índices de Hidrógeno (IH) variando entre 410 y 560mgHC/gCOT indican un predominio de kerógeno del tipo II en las muestras del Grupo Villeta, mientras que los valores de IH alrededor de 300mgHC/gCOT presentados por las muestras de la Formación Mirador sugieren una mayor proporción de kerógeno del tipo III (Tabla 1).

Las muestras seleccionadas fueron pulverizadas y extraídas por 24h con diclorometano en un aparato tipo Soxhlet para la remoción del bitumen. Fracciones de 40-50mg de cada muestra fueron sometidas a la pirólisis en un equipo Rock-Eval 6 (Lafargue *et al.*, 1998) bajo 6 tasas de calentamiento diferentes: 1, 2, 5, 10, 15 y 25°C/min (298K/min). La optimización numérica fue realizada con la ayuda del software Optkin (Beicip-Franlab), lo cual adopta el modelo de "craqueo" del kerógeno a través de una serie de reacciones paralelas de primera orden como base para calcular la distribución de energías de activación y el factor de frecuencia que mejor se ajustan con los resultados de la pirólisis. El proceso de optimización fue exitoso para todas las muestras analizadas, permitiendo reproducir muy bien las curvas de pirólisis con una distribución de energías espaciada a cada 2kcal/mol (Figura 5).

Los parámetros cinéticos obtenidos en este estudio revelaron la existencia de significativas diferencias entre las muestras analizadas, con factores de frecuencia variando entre $9,9 \cdot 10^{12}$ y $2,3 \cdot 10^{15} s^{-1}$ y valores de energía activación principal (a la cual está asociada la mayor parte de la conversión del kerógeno) entre 50 y 58kcal/mol (Tabla 2). En el pozo Floreña-N2F, la muestra a 13.869 pies posee una distribución de energías de activación similar al kerógeno Tipo III (comparar Figuras 6 y 2) mientras la muestra a 13.440 pies presenta valores de E más bajos, aunque ambas muestras presenten valores de IH compatibles con un predominio de kerógeno Tipo III (Tabla 1).

Entre las muestras analizadas del Grupo Villeta se encontró también una significativa diversidad de patrones de energías de activación a pesar de la relativa homogeneidad de los valores de IH indicativa de un predominio de kerógeno Tipo II (Figura 7 y Tabla 1). Las distribuciones de energías de activación varían desde algo muy similar a la del kerógeno Tipo II clásico (muestra del pozo Toldado-1, 4.740 pies) hasta algo próximo a la distribución clásica de un kerógeno Tipo

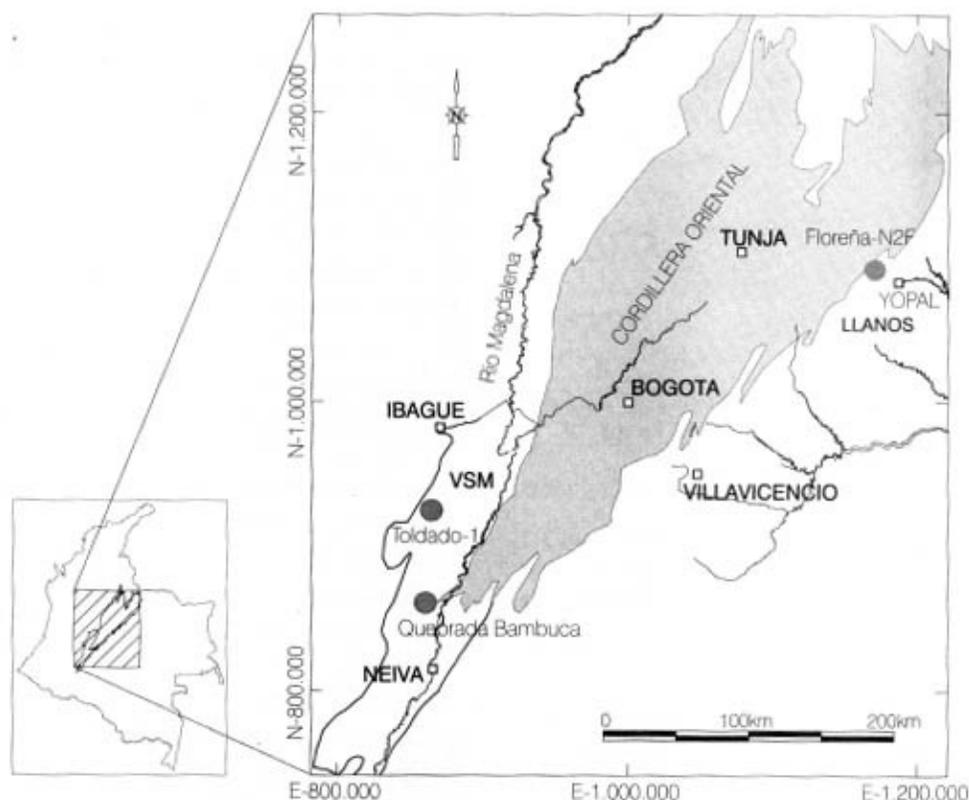


Figura 4. Mapa de localización de los pozos y afloramiento donde se colectaron muestras para la determinación de los parámetros cinéticos.

Tabla 1 Identificación y datos geoquímicos básicos de las muestras estudiadas. Son presentados datos de carbono orgánico total (COT), temperatura máxima (Tmax), e índices de hidrógeno (IH) y oxígeno (IO).

Cuenca	Unidad	Muestras	Tipo	COT(%)	Tmax(°C)	IH(mgHC/gCOT)	IO(mgCO ₂ /gCOT)
Llanos	Fm. Mirador	Floreña-N2F (13440.0 pies)	ripio	5.43	436	322	14
		Floreña-N2F (13869.5 pies)	núcleo	4.06	434	310	10
VSM	Gr. Villeta	Quebrada Bambuca (BV-137)	afloram.	4.24	428	440	21
		Quebrada Bambuca (BV-141)	afloram.	6.36	431	475	9
		Quebrada Bambuca (BV-159)	afloram.	4.75	431	524	10
		Quebrada Bambuca (BV-161)	afloram.	3.17	430	410	15
		Quebrada Bambuca (BV-167)	afloram.	2.66	426	447	28
		Quebrada Bambuca (BV-172)	afloram.	8.80	429	560	13
		Quebrada Bambuca (BV-178)	afloram.	5.70	422	458	26
		Quebrada Bambuca (BV-180)	afloram.	5.42	420	492	9
		Toldado-1 (3780 pies)	ripio	2.67	415	548	23
		Toldado-1 (4740 pies)	ripio	4.66	419	514	15
		Toldado-1 (5040 pies)	ripio	5.98	421	525	15

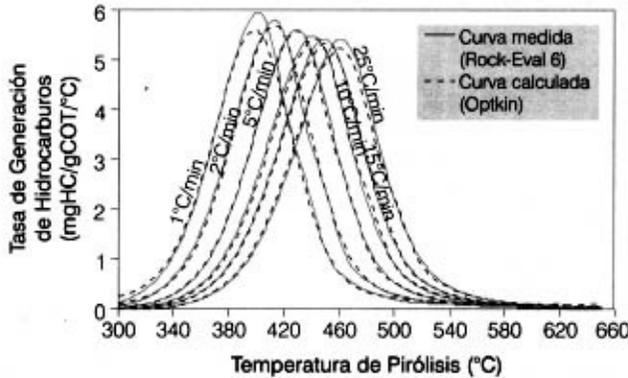


Figura 5. Correlación entre las curvas de producción de hidrocarburos medidas (pirólisis Rock-Eval 6) bajo 1, 2, 5, 10, 15 y 25°C/min para una de las muestras seleccionadas y las curvas calculadas por el software Optkin. La buena correlación entre las curvas demuestra la calidad del proceso de optimización numérica y de los parámetros cinéticos calculados.

III (muestra BV-137 de la Quebrada Bambuca; comparar Figuras 7 y 2).

Los resultados obtenidos para las muestras analizadas indican que el empleo de la clasificación de la materia orgánica en tipos I, II o III a través de los índices de

hidrógeno y oxígeno como base para definir su comportamiento cinético puede inducir a errores. La variabilidad cinética encontrada probablemente refleja diferencias en la estructura molecular, tipos de enlaces químicos y/o en la composición de los kerógenos de las muestras analizadas, aparentemente sin una relación directa clara con el valor del IH. En esta fase del estudio aún no es posible definir los factores que controlan la variabilidad cinética observada ni tampoco establecer los comportamientos cinéticos típicos de cada facies orgánica de las rocas madres estudiadas.

IMPLICACIONES DE LA VARIABILIDAD CINÉTICA DE LAS ROCAS MADRES SOBRE EL SINCRONISMO DE GENERACIÓN

Con el objetivo de evaluar el impacto de la variabilidad cinética encontrada sobre la historia de generación del petróleo, se realizaron simulaciones de la conversión del kerógeno con el software GENEX (Beicip-Franlab) considerando cada conjunto de parámetros cinéticos obtenido. Se adoptaron para la simulación temperaturas aumentando desde 20°C (293K) hasta 260°C (533K) bajo una tasa de calentamiento de 1,25°C/M.a.

Tabla 2. Resultados de los análisis cinéticos de las muestras estudiadas. Son presentados los valores del factor de frecuencia (A) y la energía de activación (E) principal, aquella a la cual esta relacionada la mayor parte del potencial generador.

Cuenca	Unidad	Muestras	A (s ⁻¹) ^{exp}	E principal (kcal/mol)
Llanos	Fm. Mirador	Floreña-N2F (13440.0 pies)	2,731x10 ¹³	52,00
		Floreña-N2F (13869.5 pies)	2,275x10 ¹⁵	58,00
	Quebrada Bambuca	(BV-137)	8,647x10 ¹⁴	56,00
		(BV-141)	9,875x10 ¹²	50,00
		(BV-159)	9,666x10 ¹²	50,00
		(BV-161)	4,321x10 ¹³	52,00
VSM	Gr. Villeta	Quebrada Bambuca (BV-167)	2,274x10 ¹⁴	54,00
		Quebrada Bambuca (BV-172)	1,368x10 ¹³	50,00
		Quebrada Bambuca (BV-178)	1,695x10 ¹³	50,00
		Quebrada Bambuca (BV-180)	1,435x10 ¹³	50,00
		Toldado-1 (3780 pies)	8,166x10 ¹³	52,00
		Toldado-1 (4740 pies)	1,563x10 ¹³	50,00
		Toldado-1 (5040 pies)	5,437x10 ¹³	52,00

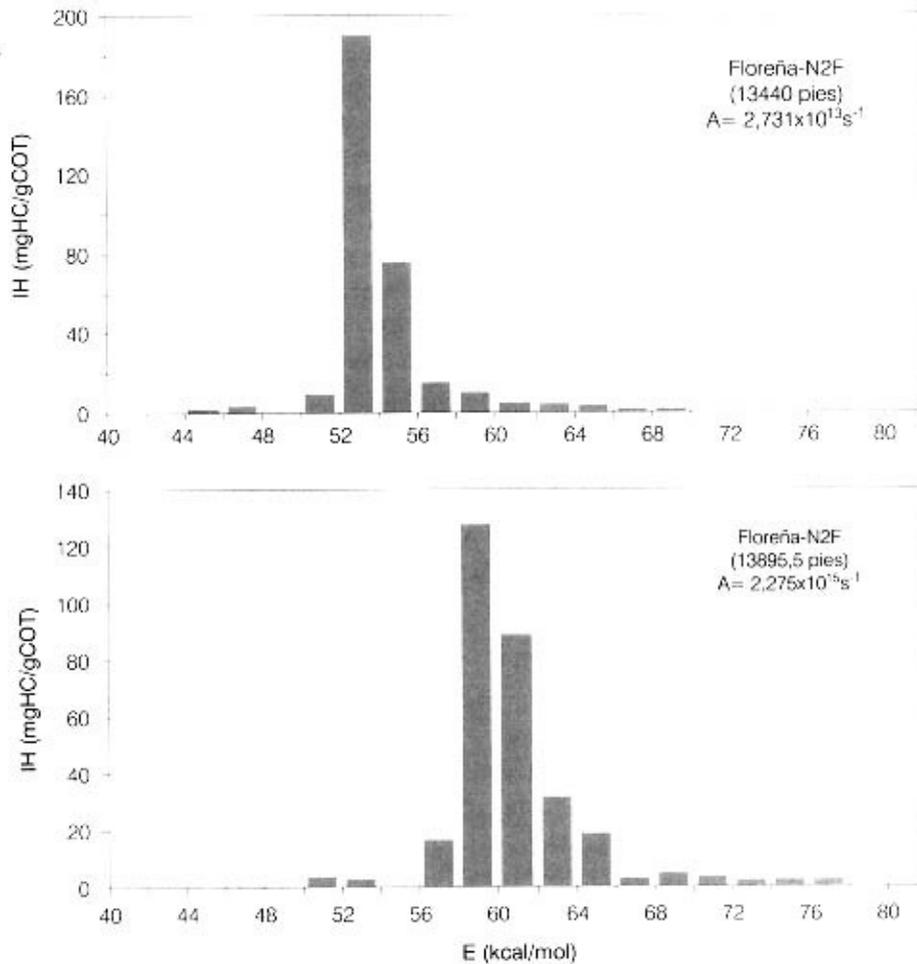


Figura 6. Distribución de energías de activación [E] y valor del factor de frecuencia [A] de las muestras de la Formación Mirador en el pozo Floreña-N2F.

(274.25°K/M.y.), permitiendo una completa conversión de los kerógenos analizados. Aunque una tasa de calentamiento única no permite describir la diversidad del régimen térmico de las cuencas abordadas en este estudio (Llanos y VSM), el valor adoptado en esta simulación preliminar se encuentra dentro del rango de variación esperado para estas cuencas.

Las gráficas de las Figuras 8 y 9 presentan los resultados de la simulación para las muestras de la Formación Mirador y el Grupo Villeta respectivamente. Estas gráficas muestran la evolución de la tasa de transformación (TT) del kerógeno en petróleo en función del aumento de la temperatura y del tiempo de calentamiento para cada muestra analizada y para los kerógenos clásicos I, II y III.

Para la Formación Mirador, se observa que la con-

versión de las dos muestras se encuentra desfasada en aproximadamente 20°C-30°C (293K-303K) y 20-25M.a. para la tasa de calentamiento adoptada (Figura 8). La muestra de 13.869 pies tiene un comportamiento bastante similar al del kerógeno Tipo III, mientras la muestra de 13.440 pies se aproxima a la del kerógeno Tipo I, aunque ambos presenten valores de IH y IO bastante similares (Tabla 1). En términos de sincronismo de generación y expulsión las diferencias observadas son significativas, por ejemplo alrededor de 110 M.a. después del inicio del calentamiento, el kerógeno de la muestra 13.440 pies estaría prácticamente agotado (TT > 80%) mientras la muestra 13.869 pies apenas estaría alcanzando condiciones de expulsión (TT alrededor de 20%).

Con relación al Grupo Villeta (Figura 9), aunque la mayoría de las muestras sean compatibles con el keró-

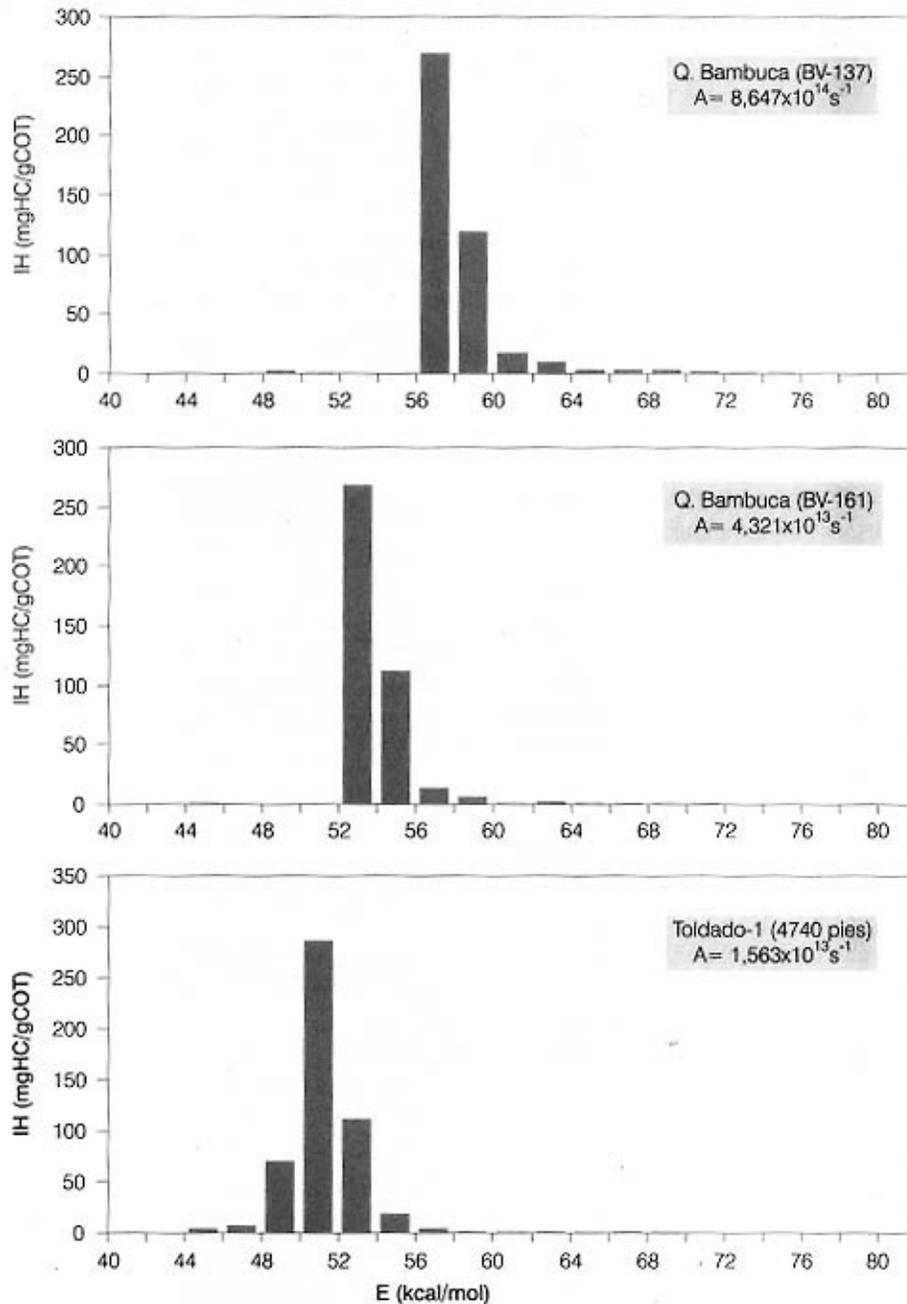


Figura 7. Distribución de energías de activación (E) y valor del factor de frecuencia (A) de algunas de las muestras del Grupo Villeta.

geno Tipo II, hay tres muestras con comportamiento bien distinto. La dispersión observada bajo esta tasa de calentamiento representa un desfase de aproximadamente 20°C-25°C (293K-298K) y 20-25M.a. Como en el caso anterior, mientras los kerógenos similares al Tipo II clásico se encuentran en un nivel avanzado de conversión (TT>90% a 100M.a.), el kerógeno menos reactivo (Q.

Bambuca, BV-137) apenas está empezando la conversión (TT >10%). Estas diferencias no serían normalmente esperadas para un conjunto de muestras con valores de IH y IO relativamente similares y compatibles con un predominio de materia orgánica del tipo II (Tabla 1).

Las diferencias observadas entre las muestras deben ser analizadas bajo dos aspectos. De una parte, se

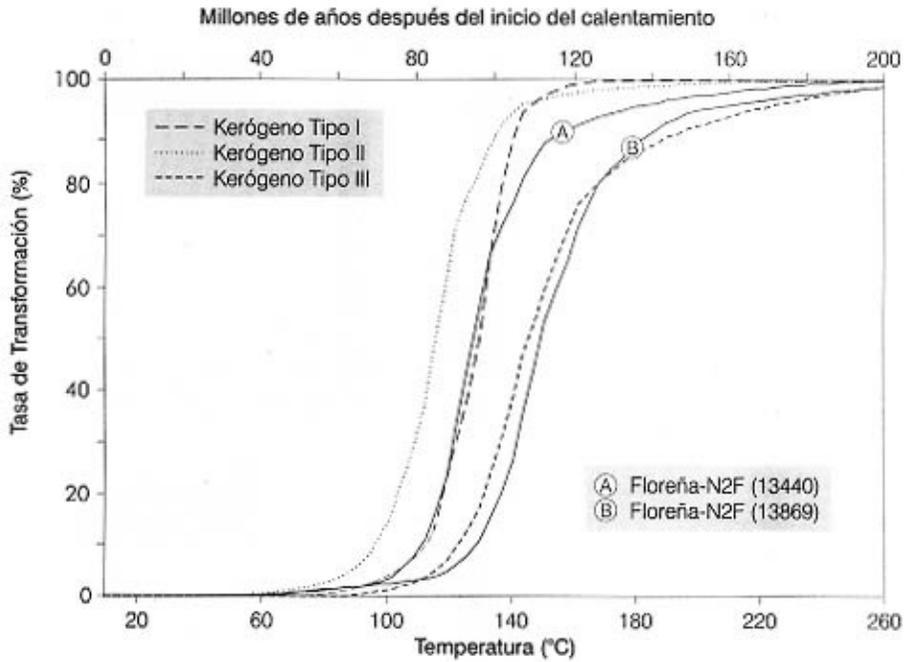


Figura 8. Evolución de la tasa de transformación de los kerógenos de las muestras de la formación mirador comparados a los kerógenos estándar I, II y III, bajo una tasa de calentamiento de 1,25°C/M.a.

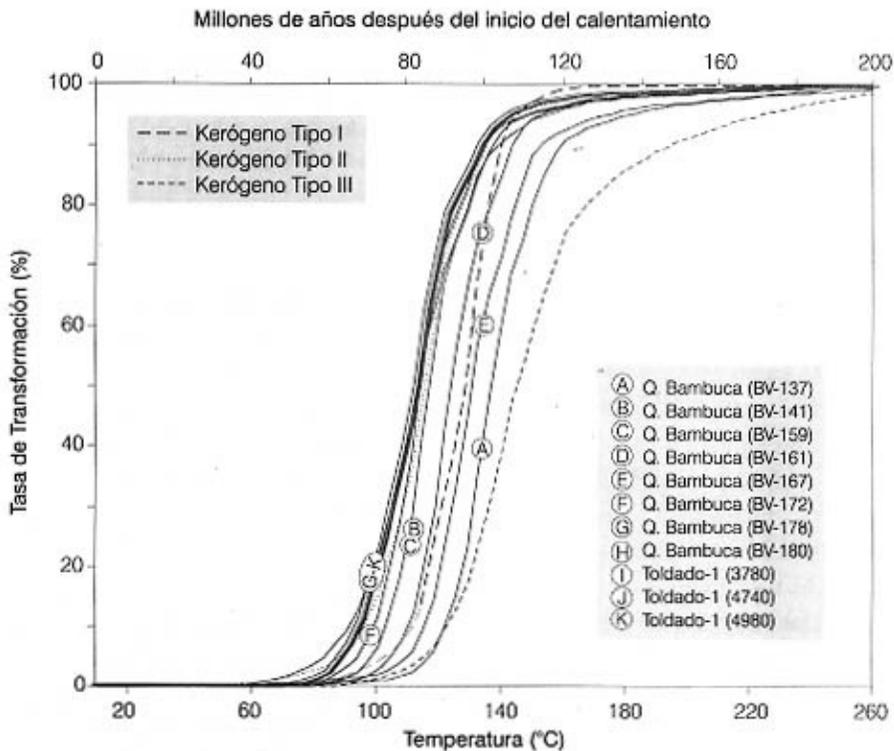


Figura 9. Evolución de la tasa de transformación de los kerógenos de las muestras del Grupo Villeta comparados a los kerógenos estándar I, II y III, bajo una tasa de calentamiento de 1,25°C/M.a.

Se observa que los parámetros cinéticos de los kerógenos láxicos no describen satisfactoriamente la variabilidad cinética de las rocas madres estudiadas, ya que muestras que por sus valores de IH y IO serían clasificadas como un determinado tipo de kerógeno, no necesariamente presentan el comportamiento cinético típico de este kerógeno. De otra parte, tales diferencias sugieren que la historia de generación y expulsión a partir de las rocas madres estudiadas puede haber sido más larga y compleja de lo que se podría suponer, considerando el comportamiento cinético de estas rocas como homogéneo. En cuencas con una historia de evolución tectónica compleja como las que abordamos en este estudio, diferencias de 20 M.a. en la historia de conversión del kerógeno pueden ser críticas para la definición del sincronismo entre las edades de generación y de formación/destrucción de las trampas. Vale mencionar que bajo tasas de calentamiento más rápidas las diferencias en tiempo y temperatura disminuyen.

Los resultados de este estudio demuestran que existe una significativa variabilidad cinética. Sin embargo, antes de definir la expresión volumétrica (en términos de potencial generador) de las facies orgánicas con comportamiento cinético diferentes del convencional, es prematuro evaluar la importancia de las variaciones encontradas sobre la historia de carga de hidrocarburos.

CONCLUSIONES

- Con la implantación de la metodología de pirólisis aplicada al análisis cinético en el ICP, se pudieron determinar los parámetros cinéticos de algunas muestras de rocas generadoras colombianas. Se encontró una significativa variabilidad de comportamiento cinético para muestras del Terciario (Fm. Mirador) y del Cretáceo (Gr. Villeta). Los resultados obtenidos demuestran que el empleo de la clasificación de la materia orgánica en tipos I, II o III como base para definir su comportamiento cinético puede inducir a errores. La variabilidad cinética encontrada en nuestro estudio probablemente refleja diferencias en la estructura molecular, tipos de enlaces químicos y/o en la composición de los kerógenos analizados, sin una relación directa clara con el valor del III.

La simulación de la conversión del kerógeno con los parámetros cinéticos obtenidos bajo una tasa de calentamiento de 1.25°C/M.a. (274.25K/M.y.) re-

veló que las historias de generación pueden estar significativamente desfasadas en tiempo (20M.a.) y temperatura 20°C-30°C (293K-303K). De esta forma, dentro de una única roca madre, mientras una facies orgánica se encuentra próxima de agotar su potencial generador, otra puede estar apenas empezando la conversión del kerógeno, volviendo la historia de generación y expulsión del petróleo más larga y compleja de lo que se podría suponer considerando el comportamiento cinético de estas rocas como homogéneo.

Los resultados aquí presentados demuestran la necesidad de estudios adicionales para definir de modo sistemático el comportamiento cinético de las diversas facies orgánicas de las rocas madres colombianas, averiguar los factores que controlan la variabilidad encontrada y determinar la importancia de cada facies orgánica para la carga de hidrocarburos. Los estudios de modelamiento de cuenca deben tener en cuenta los diferentes comportamientos cinéticos para evaluar su impacto sobre el sincronismo de generación y entrapamiento.

REFERENCIAS

- Araújo, L.M. and Triguís, J.A., 1994. "Evaluation of hydrocarbon generation processes of the irati formation source rock, paraná basin, brazil". *IV Latin American Congress on Organic Geochem.*, Bucaramanga, Colombia, *Boletín de resúmenes*, 92.
- Baskin, D.K. and Peters, K.F., 1992. "Early generation characteristics of a sulfur-rich monterey kerogen". *AAPG Bulletin*, 76 (1): 1-13.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F. and Espitalié, J., 1997. "Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation". *Organic Geochem.*, 26 (5-6): 321-339.
- Braun, R.L. and Burnham, A.K., 1987. "Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models". *Energy & Fuels*, 1: 153-161.
- Burnham, A.K., Braun, R.L. and Gregg, H.R., 1987. "Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters". *Energy & Fuels*, 1: 452-458.
- Burnham, A.K., Braun, R.L. and Samoun, A.M., 1988. "Further comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis

- rates and fitting kinetic parameters". *Org. Geochem.*, 13 (4-6): 839-845.
- Burnham, A.K., Schmidt, B.J. and Braun, R.L., 1995. "A test of parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residues". *Org. Geochem.*, 23 (10): 931-939.
- Burnham, A.K., Braun, R.L., Coburn, T.T., Sandvik, E.I., Curry, E.J., Schmidt, B.J. and Noble, R.A., 1996. "An appropriate kinetic model for well-preserved algal kerogens". *Energy & Fuels*, 10: 49-59.
- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B. and Paulet, J., 1992. "Rifted margin source deposition: A carbon isotope and biomarker study of a West African Lower Cretaceous lacustrine section". *Org. Geochem.*, 19: 41-52.
- Burrus, J., Osadetz, K., Wolf, S., Doligez, B., Visser, K. and Dearborn, D., 1996. "A two-dimensional regional basin model of Williston Basin hydrocarbon systems". *AAPG Bulletin*, 80 (2): 265-291.
- Castelli, A., Chiamonte, M.A., Beltrame, P.L., Carniti, P., Del Bianco, A. and Stroppa, F., 1990. "Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis: a kinetic study". *Org. Geochem.*, 16 (1-3): 75-82.
- Dembicki, H., 1992. "The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock-Eval pyrolysis". *Org. Geochem.*, 18: 531-539.
- Espitalié, J., Ungerer, P., Irwin, I. and Marquis, F., 1988. "Primary cracking of kerogens: experimenting and modeling C₁-C₂-C₅, C₆-C₁₅ and C₁₅₊ classes of hydrocarbons formed". *Org. Geochem.*, 13 (4-6): 893-899.
- Espitalié, J., Marquis, F. and Drouet, S., 1993. "Critical study of kinetic modeling parameters". In: *Basin Modeling, Advances and Applications*, A.G. Doré *et al.*, ed., *NPF Special Publication 3*, Elsevier, Amsterdam, 233-242.
- Forbes, P.L., Ungerer, P.M., Kuhfuss, A.B., Riis, F. and Eggen, S., 1991. "Compositional modeling of petroleum generation and expulsion: trial application to a local mass balance in the Smørbukk Sør Field, Haltenbanken Area, Norway". *AAPG Bulletin* 75 (5): 873-893.
- Giraldo, B.N., Rangel, A., Talukdar, S.C. and Burnham, A.K., 1996. "Oil generation pyrolysis kinetic of upper cretaceous source rocks, upper Magdalena Valley Basin, Colombia". *Memorias del IV Congreso Latinoamericano de Geoquímica*, Bucaramanga, 199-202.
- Gonçalves, F.T.T., Trigüis, J.A., Gonzaga, F.G. and Coutinho, L.F.C., 1994. "Kerogen composition vs. kinetic variability in marine source rocks from Amazonas Basin, Brazil". *IV Latin American on Org. Geochem.*, Bucaramanga, Colombia.
- Jarvie, D.M., 1991. "Factors affecting Rock-Eval derived kinetics parameters". *Chemical Geol.*, 93: 79-99.
- Jarvie, D.M. and Wavreck, D., 1996. "Comparison of the timing of hydrocarbon generation for major petroleum source rocks in North and South America". *II AAPG/SVG international congress and exhibition*, Caracas, Venezuela, *AAPG Bulletin*, 80: 1303-1304.
- Kairuz, E.C., Ferreira, P., Ortiz, A. and Blanco, Y., 2000. "Distribución e interpretación facial de las unidades calcáreas Tetuan, Bambuca y La Luna - Grupo Villeta, Cuenca del Valles Superior del Magdalena". Informe Técnico Ecopetrol/AEX-ICP, 89.
- Lafargue, E., Marquis, F. and Pillot, D., 1998. "Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies". *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53(4).
- Lewan, M.D., 1985. "Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation". *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 315: 123-134.
- Mora, C. A., 2000. "Evaluación del potencial de los sistemas petrolíferos en las cuencas Cretácicas con producción comercial en Colombia". *Tesis de Maestría*, Universidad Federal do Rio de Janeiro, Brazil, 250pp.
- Pelet, R., 1994. "Comments on the paper The effects of the mineral matrix on the determination of kinetic parameters using modified Rock-Eval pyrolysis by H. Dembicki Jr.". *Org. Geochem.*, 21 (8-9): 979-981.
- Quigley, T.M., Mackenzie, A.S. and Gray, J.R., 1987. "Kinetic theory of petroleum generation". In: *Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins*, Doligez, B. ed., Technip, 649-666.
- Rangel, A., Brooks, P.W. and Giraldo, B., 1999. "Petroleum geochemistry of oils in the foothills of the Llanos Basin, Colombia". *Rev. Lat. Amer. de Geoquím. Org.*, 5: 5-23.
- Reynolds, J.G. and Burnham, A.K., 1995. "Comparison of kinetic analysis of source rocks and kerogen concentrates". *Org. Geochem.*, 23 (1): 11-19.
- Schenk, H.J. and Horsfield, B., 1993. "Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed- versus open-system pyrolysis". *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 57: 623-630.
- Soldan, A.L., Gonçalves, F.T.T., Araújo, C.V., Martins, M.L., Menezes, S.M.C., Aquino, N., F.R. and Simoneit, B.R.T., 1995. "Kinetics of some Tasmanian-rich kerogens". *17th Meeting on Org. Geochem.*, San Sebastián, Exten-

ded Abstract.

- Sundararaman, P., Merz, P.H. and Mann, R.G., 1992. "Determination of kerogen activation energy distributions". *Energy & Fuels*, 6: 793 - 803.
- Tegelaar, E.W. and Noble, R.A., 1994. "Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography". *Org. Geochem.*, 22 (3-5): 543 - 574.
- Tissot, B.P. and Espitalié, J., 1975. "L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: applications d'une simulation mathématique". *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 30 : 743 - 777.
- Tissot, B.P., Pelet, R. and Ungerer, P., 1987. "Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation". *AAPG Bulletin*, 71(12): 1445 - 1466.
- Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1984. "*Petroleum formation and occurrence*", Springer-Verlag, Berlin, 2^a ed.
- Tomic, J., Behar, F., Vandenbroucke, M. and Tang, Y., 1995. "Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur". *Org. Geochem.*, 23 (7): 647-660.
- Ungerer, P., 1984. "Models of petroleum formation: how to take into account geology and chemical kinetics". In: *Thermal Phenomena in Sedimentary Basins*, Durand B. ed., Paris, Editions Technip, 235 - 246.
- Ungerer, P., 1990. "State of the art of research in kinetic modeling of oil formation and expulsion". *Org. Geochem.*, 16 (1-3): 1- 25.
- Ungerer, P., 1993. "Modeling of petroleum generation and migration". In: *Appl. Petroleum Geochem.*, Bordenave M.L. ed., Paris, Editions Technip, 395 - 442.
- Ungerer, P., Espitalié, J., Marquis, F. and Durand, B., 1986. "Use of kinetic models of organic matter evolution for the reconstruction of paleotemperatures". Application to the Gironville Well (France). In: *Thermal Modeling in Sedimentary Basins*, Burrus J. ed., Paris, Editions Technip, 531- 546.
- Ungerer, P. and Pelet, R., 1987. "Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins". *Nature*, 327: 52 - 54.
- Ungerer, P., Burrus, J., Doligez, B., Chenet, P.Y. and Bessis, F., 1990. "Basin evaluation by integrated two-dimensional modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation, and migration". *AAPG Bulletin*, 74 (3): 309-335.